

다이아몬드상 카본 필름

李 光 烈 · 殷 光 勇
한국과학기술연구원 세라믹스 연구부

Diamond-like Carbon Film

Kwang-Ryeol Lee and Kwang Yong Eun

Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology, P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650

1. 서 론

다이아몬드상 카본필름(diamond-like carbon film)은 비정질 고상 카본 필름의 하나로 다이아몬드와 유사한 높은 경도, 내마모성, 윤활성, 전기 절연성, 화학적 안정성 그리고 광학적 특성을 가지고 있는 재료를 말한다. 다이아몬드와 그 특성이 유사하다는 점을 강조하여 위의 명칭으로 많이 불리우고 있으나, 합성기구나 구조의 관점에서 붙여진 몇 가지 다른 이름들도 가지고 있다. 합성에 사용되는 활성화된 이온이 필름의 구조나 특성을 결정하는 중요한 역할을 한다는 관점에서 i-carbon 이라는 이름으로 불리우기도 하며, 수소를 함유한 경우에는 그 구조적 특징을 강조한 수소함유 비정질 카본(hydrogenated amorphous carbon) 이라는 이름이 사용되기도 한다. 이러한 점에서는 수소함유 비정질 실리콘의 표현방법과 유사하게 a-C:H 라고도 표현한다. 또한 밀도와 경도가 높다는 의미에서 경질카본(hard carbon) 혹은 고밀도 탄소(dense carbon), 고밀도 탄화수소(dense hydrocarbon) 등의 이름들도 사용되고 있다.

다이아몬드상 카본필름의 합성에 관한 최초의 보고는 1950년대로 거슬러 올라가게 되지만¹⁾, 본격적인 연구의 시작은 1971년 Aisenberg와 Chabot이 고상카본전극의 아크를 이용한 카본이온빔에 의해 다이아몬드와 유사한 성질의 경질카본필름을 합성하였다는 보고가 발표되면서 부터이다²⁾. 그 후, Spencer 등이 같은 방법으로 경질 카본필름을 합성하여 위의 결과를 검증하였다³⁾. 그

이후, 주로 성장속도의 증진을 위한 이온 플레이팅^{4~6)}, 그리고 DC 혹은 RF를 이용한 플라즈마 CVD^{7~10)}에 의한 합성이 보고되었으며, 플라즈마 CVD법의 단점을 보완하고자 하는 ECR¹¹⁾, DC, RF 혹은 ion beam을 이용한 스퍼터링^{12~14)}, 그리고 최근 laser ablation을 이용한 합성¹⁵⁾에 이르기까지 다양한 방법을 이용한 연구결과가 발표되고 있다. 이 재료는 수소를 함유하고 있는지의 여부에 따라 크게 두 가지로 나누어 볼 수도 있는데, 위의 합성 방법 중 탄화수소 화합물을 합성개스로 이용하는 플라즈마 CVD법, ECR, 그리고 일부 sputtering법이나 이온빔 증착법에 의해 합성된 필름은 20~50%에 이르는 높은 함량의 수소를 가지고 있다.

다이아몬드상 카본필름은 그 특이한 구조와 우수한 물리화학적 성질로 인해 많은 연구자들의 관심을 끌어 왔다. 표 1은 다이아몬드상 카본필름의 일반적인 성질을 정리한 것으로서 비교를 위해 다이아몬드와 흑연을 포함한 다른 물질의 물리 화학적 성질들도 함께 정리되어 있다. 다이아몬드상 카본필름의 구조는 다이아몬드나 흑연과는 달리 비정질이며, 그 물리 화학적 특성이 넓은 범위에 걸쳐 있다. 필름내의 결합 형태는 카본의 경우 sp^3 , sp^2 , sp^1 hybridization이 모두 가능하므로 단일 결합 뿐 아니라 이중, 삼중결합이 뒤섞여 있다. 이러한 점에서 본 재료는 같은 족인 Si의 비정질 재료보다 복잡한 결합구조를 가지고 있는데, 합성 조건에 따라 이러한 결합형태의 비율을 결정하는 것이 필름구조와 그 특성을 이해하는데 매우 중요하다. 다이아몬드상 카본필름의 경도는 합성조건

표 1. 다이아몬드상 카본필름의 일반적 특성.

	Diamond	DLC	기 타
Crystal Structure	Cubic (sp ³)	비정질 sp ³ , sp ² , sp ¹ 혼합	흑연 Hexagonal (sp ²)
Density (g/cm ³)	3.51	1.8-2.0	흑연 2.26 Polymer~1.2
Hardness (Vickers, kg/mm ²)	7000-10000	900-3000	SiC 2850 Al ₂ O ₃ 2040 c-BN 4500
마찰계수	0.03-0.07	0.005-0.05	Teflon 0.1 AlO _x 0.12 SiN _x 0.16
Refractive index	2.42	1.8-2.2	Ge 4.0 Glass 1.5
Transparency	UV-VIS-IR	VIS-IR	흑연 불투명
Optical Gap(eV)	5.5	2.0-3.0	SiC 3.0 Si 1.11
Resistivity (Ωcm)	>10 ¹⁶	10 ¹⁰ -10 ¹³	흑연 0.4(c축에 평행) 0.2(c축에 수직)
Dielectric constant	5.7	4-9	SiC 9.7 Si 11.8

에 따라 크게 차이가 나지만 대체로 SiC나 Al₂O₃와 비슷한 수준의 높은 값을 가지고 있다. 또한, 이 필름의 우수한 기계적 성질 중의 하나로 높은 윤활성을 들 수 있는데, 특히 습도가 낮은 조건에서의 윤활성도 뛰어나 우주산업용 기계부품의 윤활코팅으로 적합하다는 평가를 받고 있다. 광학적 특성과 전기적 특성은 흑연보다는 다이아몬드에 유사하며, 특히 적외선 영역에서의 투과성과 굴절률은 적외선 광학재료의 무반사 코팅용으로 적절한 것으로 평가되고 있다. 이러한 특성들을 이용하는 응용 연구들도 다양한 분야에서 진행되어 왔는데, 최근 광학코팅, 내마모 보호코팅 등 일부 분야에서 실용화되어 있다(구체적인 응용분야에 관해서는 제5절에서 자세히 다루고자 한다).

최근 다이아몬드의 형태적 제약을 뛰어넘을 수 있는 막상 다이아몬드의 기상 합성기술이 개발되어 다이아몬드의 응용가능분야가 급격히 확대되고 있으며, 합성 및 응용기술에 관한 활발한 연

구가 진행되고 있다^{17,18)}. 그러나, 다이아몬드상 카본필름은 막상 다이아몬드에 비해 몇가지 중요한 장점을 가지고 있다. 그 첫째는 막상 다이아몬드의 합성을 위해서는 800℃ 이상의 고온에서 기판을 유지시켜야 하지만, 다이아몬드상 카본필름의 경우에는 이보다 훨씬 낮은 온도(상온에서 200℃ 이하)에서 합성이 가능하다는 점이다. 따라서 응용을 위한 기판의 제한이 거의 없으며, 종이 및 폴리머로부터 세라믹스에 이르기까지 거의 모든 재료를 기판으로 사용할 수 있다. 둘째로는 필름이 비정질의 준안정상이므로 그 물리 화학적 성질이 넓은 범위에 걸쳐 있다는 점이다. 필름의 성질은 합성조건을 조절하여 손쉽게 변화시킬 수 있으며, 따라서 특정 응용분야에서 요구하는 특성을 갖는 필름의 합성이 가능하다. 세번째로는 이 재료가 비정질이므로 합성표면이 수백 Å 미만의 평활도를 가지고 있어서 광학 및 내마모 윤활코팅 등에의 적용에 적합하다는 점이다. 막상 다이아몬드의

경우에는 필름 표면에 합성조건에 따라 수 μm 정도의 거칠기를 가지고 있어서 합성후 연마 등의 공정이 추가로 필요하다. 마지막으로는 다이아몬드상 카본필름의 합성방법들이 이미 안정화되어 있는 기술들로서 넓은 면적에서 균일한 박막의 합성이 대체로 용이하다는 점을 들 수 있다.

이러한 장점들로 인해 다이아몬드상 카본필름은 그 응용 제품의 조기 개발 가능성이 높은 분야로 평가되고 있다. 그러나, 다이아몬드상 카본필름의 응용을 제한하는 몇가지 문제들 또한 존재한다. 그 첫째로는 고온에서 필름의 특성이 흑연에 가깝게 변해 버리는 고온 불안정성을 들 수 있다. 따라서, 필름의 사용 온도가 500°C 혹은 그 이하로 제한된다. 둘째로는 일반적으로 합성된 필름의 접착력이 나쁘다는 문제를 가지고 있다. 특히 IR optics에 사용되는 황화물이나 불화물 기관에서 접착력이 나쁘기 때문에 다양한 IR optics에의 응용에 제한을 받고 있다. 그러나, 탄화물을 형성하는 기관의 경우에는 비교적 좋은 접착력을 가진 필름을 얻을 수 있기 때문에, 특히 접착력이 나쁜 경우에는 탄화물을 형성하는 필름을 중간층으로 이용하는 접착력 강화기술이 사용되기도 한다. 세번째로는 합성된 필름이 최고 10GPa에 이르는 높은 압축응력을 가지고 있다는 점이다. 압축응력은 필름의 두께가 얇은 경우에는 필름의 파괴를 억제하는 역할을 하지만, 두꺼운 필름의 경우에는 필름이 기관으로부터 buckling에 의해 분리되는 문제를 일으킨다. 특히 습도가 높은 경우에는 이러한 buckling 현상이 촉진되기 때문에 사용 분위기에 제한이 따르게 된다. 따라서, 다이아몬드상 카본필름의 응용범위를 확대하기 위해서는 이러한 문제점들이 반드시 해결되어야 할 것이다.

다이아몬드상 카본필름의 합성과 그 특성에 관해서는 이미 많은 review paper들이 발표되어 있다. 1980년대 초반에 이 분야 연구의 개척자인 Weissmantel과 Andersson은 각각 합성의 방법과 필름 특성, 합성기구에 관한 review를 발표한 바 있다^{18,19)}. Angus 등은 합성방법부터 필름의 특성과 합성기구에 이르는 폭넓은 review를 발표하였고²⁰⁾, 최근 막상 다이아몬드의 합성을 포함한 준안정상 카본필름의 합성에 관한 review를 발표하

였다²¹⁾. 다이아몬드상 카본필름의 특성화 기술에 관해서는 Tsai와 Bogy, 그리고 Chalker의 광범위한 review paper가 주목할 만하다^{22,23)}. 막상 다이아몬드와 다이아몬드상 카본필름의 합성기술의 한계와 비교에 관한 좋은 review로는 Deshpandey와 Bunshah의 review를 들 수 있다²⁴⁾. 또한 1990년도에는 Materials Science Forum을 통해 80년도 후반의 연구를 총괄한 다수의 review들이 발표되어 있다²⁵⁾. 이상에서 보는 바와 같이 미국, 일본, 유럽 등 선진국에서는 다이아몬드상 카본필름에 관한 많은 연구결과가 발표되고 있는데, 1972년부터 1992년까지 발표된 논문의 수는 총 1800여편에 이르는 것으로 알려져 있다(Diamond Database, Danish Technological Institute, Aarhus, Denmark (1993) 자료). 그러나 국내에서는 아직도 이 재료에 관한 학계와 산업계의 관심이 비교적 낮아, 기초연구의 단계를 크게 벗어나지 못하고 있는 실정이다. 이 재료를 이용한 응용제품의 조기 개발가능성이 높고 응용분야가 대단히 넓다는 점을 고려해 볼 때, 국내에서도 산업계와 학계의 공동연구개발을 중심으로 다이아몬드상 카본필름에 관한 연구 개발이 촉진되어야 할 것으로 생각된다. 따라서, 본 보고는 다이아몬드상 카본필름에 관한 국내 산학계의 관심과 이해의 증진을 목적으로 쓰여졌다. 본고의 제2절에서는 각 합성기술의 장단점과 합성기구 및 합성거동에 대해 살펴보고, 제3절에서는 다이아몬드상 카본필름의 구조에 관한 기존의 연구결과들을 정리하였다. 제4절에서는 필름의 물리 화학적 특성들을 정리하였고 제5절에서 이 필름의 응용을 위한 연구개발동향을 살펴보았다.

2. 다이아몬드상 카본필름의 합성

2.1. 합성기술

Aisenberg와 Chabot에 의한 최초의 합성 이후²⁾, 다양한 방법에 의한 다이아몬드상 카본필름의 합성이 발표되었으나, 어떤 경우든 치밀하고 경도가 높은 필름의 합성을 위해서는 충분히 높은 에너지를 갖는 이온의 충돌이 성장표면에서 일어나야 한다는 공통점을 가지고 있다. 따라서 모든

합성방법은 이온을 생성하는 부분과 그 이온을 가속시켜 기판상에 충돌시키는 부분을 공통적으로 가지고 있다. 가속된 입자와 기판의 충돌은 성장면에서 비평형상태를 만들어 주고 이온의 주입과 결합의 형성, forward recoil, backscattering, sputtering 등이 복합적으로 일어나며, 이러한 과정들이 필름의 구조와 성질을 결정하게 된다. 따라서, 어떤 방법에 의한 합성이든 사용되는 이온의 에너지가 필름의 구조와 특성을 결정하는 가장 중요한 합성 변수이다. 일반적으로 합성에 사용되는 이온 에너지는 50~500eV 구간의 값을 가지고 있다.

다이아몬드상 카본필름의 합성기술은 합성에 사용되는 카본의 형태에 따라 혹은 이온의 생성 가속 방법에 따라 몇 가지의 분류 방법이 있을 수 있다. 본고에서는 이온의 생성 및 가속 방법에 따라 이온빔 증착, 플라즈마 증착, 스퍼터링, 레이저 ablation 등 크게 4가지로 나누고, 그 특성과 장단점을 살펴보았다. 그림 1은 대표적인 이온빔 합성법의 모식도를 보여주고 있다. 이온빔 증착의 경우에는 이온건 내에서 이온이 생성되며 이들 이온이 이온건에 인가된 가속 전압에 의해 가속되어 기판에 충돌하도록 되어 있다. 전형적인 이온의 에너지는 100eV, 전류밀도는 수백 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 정도이다. 이 방법은 카본이온의 형성방법에 따라 다시 두 가지로 나누어 볼 수도 있는데, 하나는 고상의 카본 arc를 이용하는 방법이고, 다른 하나는 기상 탄화수소를 이온화시키는 방법이다. 후자의 경

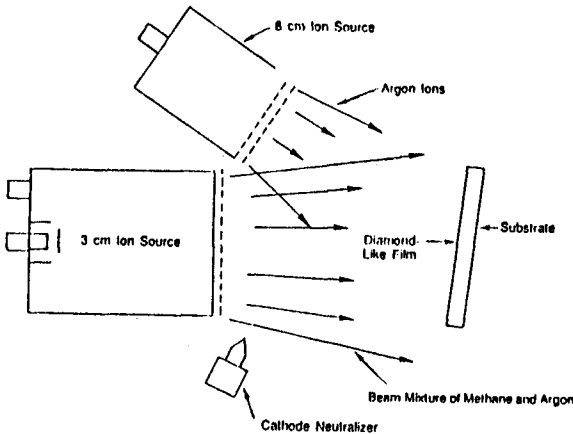


그림 1. 전형적인 이온빔 증착법의 모식도.

우에는 항상 수소를 함유한 필름이 얻어지지만, 전자의 경우에는 수소를 함유하지 않는 필름의 합성이 가능하고^{2,3)}, 반응기 내의 수소량을 조절함으로써 합성된 필름 내의 수소함량을 독립적으로 조절할 수도 있다²⁶⁾.

이 방법의 특징은 합성에 사용되는 precursor의 대부분이 이온이라는 점과, 이온의 에너지와 flux를 독립적으로 조절할 수 있다는 점이다. 더구나 합성압력이 낮아서 이온의 mean free path가 크므로 기판상에 충돌하는 이온의 에너지가 이온건에 인가되는 가속전압에만 의존하기 때문에 이온 에너지의 역할을 연구하는데에 매우 유용하다. 또한, 이온 입사각의 조절도 가능하며²⁷⁾, 자기장에 의한 이온의 deflection을 이용하여 합성에 사용되는 이온의 mass를 조절할 수도 있다^{26,28)}. 이 방법의 단점으로는 플라즈마 증착법 등 다른 방법에 비해 합성속도가 낮고, 이온빔이 소스로부터 직선적으로 이동하여 기판에 도달하는 line of sight process이기 때문에 복잡한 형상의 기판에 코팅하기가 어렵다는 점을 들 수 있다. 또한 대면적의 합성이 용이하지 않다는 점도 본 기술의 산업적 응용을 위해 해결되어야 할 문제점이다. 한편 이온 플레이팅 방법(그림 2)은 위와 마찬가지로 line of sight process이기는 하지만, 합성속도를 높일 수 있고 대면적 합성장비가 이미 상업화되어 수 m^2

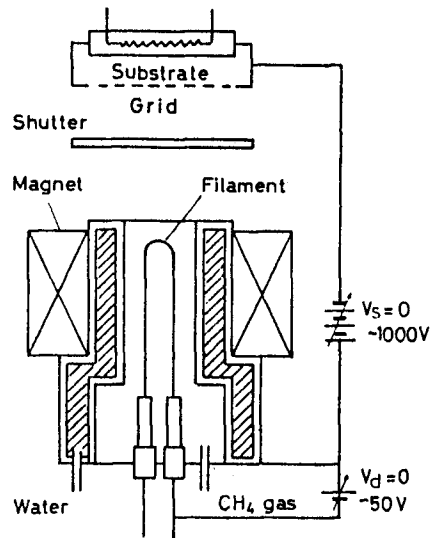


그림 2. 전형적인 이온 플레이팅 방법의 모식도⁶⁾.

의 기판상에도 쉽게 합성할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

탄화수소 개스의 glow discharge를 이용하는 플라즈마 증착법은 1979년 Holland와 Ohja에 의해 최초로 본 재료의 합성에 사용되었다⁷⁾. 이 방법에서는 플라즈마의 glow 영역에서 생성된 이온들이 기판상에 형성되는 플라즈마 쉬드에 의해 기판으로 가속된다. 플라즈마 발생 전원으로는 드물게 DC가 사용되기도 하지만^{29,30)}, 합성되는 필름이 절연체이므로 수십 kHz에서 수 MHz대의 고주파 전원을 주로 사용한다. 또한 기판상에 형성되는 self bias를 이온의 가속에 이용하여 높은 에너지의 이온을 얻을 수 있는 capacitive coupling을 많이 사용한다. 그림 3은 전형적인 rf-PACVD(radio frequency plasma assisted CVD) 장비의 모식도이다. rf 전원이 인가되는 전극에 기판이 놓이며, 이 전극에 형성되는 음의 self bias에 의해 이온이 기판으로 가속된다. 따라서 rf-PACVD법에서 합성에 영향을 미치는 주요 실험변수는 음의 self bias 값이다.

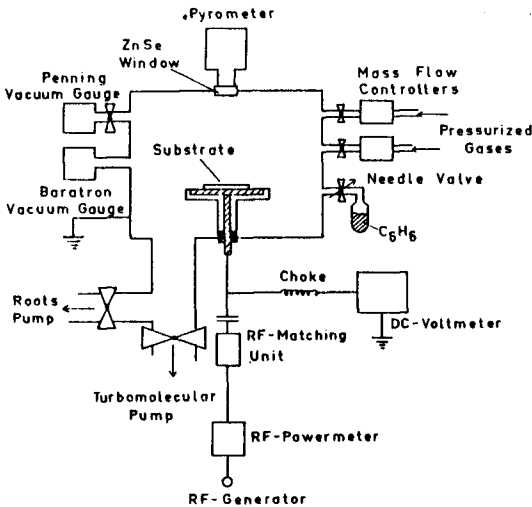


그림 3. rf-PACVD 장비의 모식도⁸⁾.

전형적인 합성압력은 0.01에서 1torr 구간이며, rf power density는 1W/cm² 정도의 값을 가진다. 이러한 합성 압력에서는 이온의 mean free path가 대단히 짧기 때문에 이온의 가속중에 다른 이온이나 중성 입자와 충돌이 빈번히 일어난다.

따라서, 기판상에 충돌하는 이온의 에너지는 가속 전압인 음의 self bias만으로 결정되지 않으며 합성 압력, 이온의 종류나 중성 입자의 크기 등 mean free path에 영향을 미치는 모든 변수들이 이온의 에너지에 영향을 미친다^{31,32)}. 따라서 넓은 범위에 걸친 이온의 에너지 분포를 가지고 있으며, 또한 이온화율도 낮아서 실제 합성에는 중성입자도 중요한 역할을 한다. 이러한 특성으로 인해 합성 변수와 필름의 특성과의 관계를 이해하는데 어려움이 있다. 또한, 플라즈마 농도와 negative self bias 전압이 입력 power에 모두 의존하므로 이온의 flux와 이온의 에너지를 독립적으로 조절할 수 없다는 단점도 있다.

그러나 이 방법은 장비의 구성과 조작이 간단하고, 대형화하기가 쉬우며, 복잡한 형상의 기판에도 비교적 합성이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 또한, 전형적인 합성속도는 수 $\mu\text{m/h}$ 정도로서 이온빔 증착법보다 상당히 크다. 따라서 이 방법을 이용한 산업화 가능성이 대단히 높아서, 이 방법에 의해 합성된 필름의 특성에 관한 연구가 가장 활발하다. 최근에는 플라즈마 CVD법의 단점을 보완할 수 있는 ECR(electron cyclotron resonance) discharge를 이용한 합성연구가 발표되고 있는데, 그림 4는 그 모식도를 보여주고 있다. ECR은 rf-PACVD법에 비해 약 1000배 정도 높은 이온화율을 가지고 있으며, 이온의 밀도도 약 100배 정도 높은 것으로 알려져 있다¹¹⁾. 또한 이온의 flux와 에너지를 독립적으로 조절할 수 있으며,

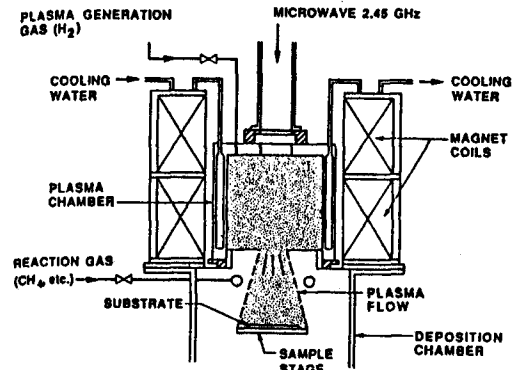


그림 4. ECR discharge를 이용한 합성방법의 모식도¹¹⁾.

mirror configuration의 자기장을 인가함으로써 단일 에너지의 이온을 합성에 사용할 수도 있다³³⁾.

세번째로는 Ar 이온빔이나 Ar 플라즈마를 이용한 sputtering 방법으로서 그 모식도들은 그림 5와 같다^{34,35)}. Sputtered particle의 에너지는 넓은 구간에 걸쳐 있으므로 합성변수로부터 particle 에너지를 평가하기는 매우 힘들다. Sputtered particle의 에너지는 치밀하고 단단한 막을 형성하기에 충분하지 않아서 보조적인 이온건을 이용하여 추가의 이온 충돌을 만들어 주기도 한다³⁶⁾. 이 방법은 sputtering의 분위기를 조절함으로써 수소함량을 독립적으로 조절할 수 있는 장점을 가지고

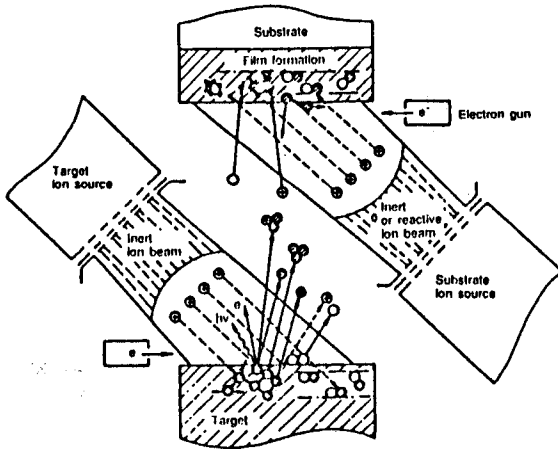


그림 5. Sputtering 합성방법의 모식도.

있다. 그러나, 카본의 sputter yield가 낮아서 합성속도는 낮은 편이다. 따라서, sputtering gas에 CH₄ 등 탄화수소개스를 첨가하여 합성속도를 증진시키기도 한다. 이 방법은 자기기록매체의 박막 합성에 많이 이용되고 있는 기술로서, 자기기록매체의 carbon overcoat로의 응용을 위한 연구는 주로 이 방법으로 필름을 합성한다. 네번째로는 laser ablation 방법으로서 최근 Texas 대학의 연구진에 의해 개발되어 활발히 연구되고 있는 방법이다^{15,37,38)}. 그림 6은 이 합성방법의 모식도를 보여주고 있다. 5×10^{10} W/cm² 이상의 에너지 밀도를 갖는 Nd : YAG laser를 고순도 카본타겟에 조사하여 plasma plume을 발생시키고, 이 plume 내에

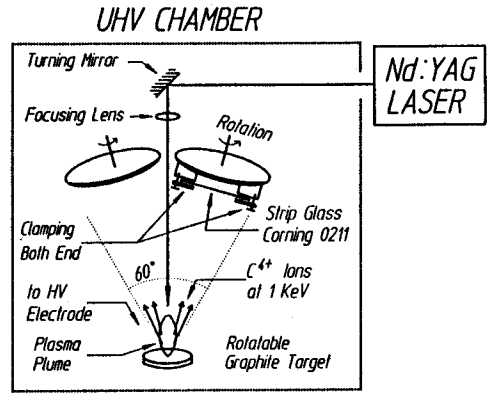


그림 6. Laser ablation에 의한 합성방법의 모식도³⁸⁾.

생성되는 C₄⁺ 이온이 자체에너지를 가지고 기판에 충돌하도록 되어 있다. 이 방법에 의해 1 μm/h 이상의 합성속도로 수소가 전혀 없는 치밀한 카본필름을 얻을 수 있다. 이 방법의 가장 중요한 합성 변수는 laser power인데, laser power와 이온 에너지와의 정량적인 관계는 아직 밝혀져 있지 않다.

2.2. 합성기구

다이아몬드상 카본필름의 합성에 가속된 높은 에너지의 이온이 중요한 역할을 한다는 것은 잘 알려져 있다. 그림 7은 합성에 사용되는 이온의 에너지와 합성된 필름의 특성과의 일반적인 관계를 보여주는 그림이다²⁰⁾. 대부분의 연구결과들이 이온 에너지를 명기하고 있지 않고 기판과 이온 소스의 potential 차이만을 제시하여 주고 있으나, 정성적인 거동은 그림 7의 경향과 일치한다. 이온의 에너지가 낮은 경우에는 sp² 결합이 지배적인 비정질 카본이나 수소를 다량 함유하는 폴리머 혹은 폴리머상의 필름이 얻어지며, 이온의 에너지가 수십에서 수백 eV의 구간에서 치밀하고 경도가 높은 필름이 얻어진다. 그러나, 이온의 에너지가 너무 커지면 합성면에서 원자들이 재배치되면서 안정한 상인 흑연에 가까운 필름이 얻어지게 된다. 필름의 구조 뿐 아니라 필름의 조성과 특성도 이온의 에너지에 밀접한 관계를 가지고 있다. 한 예로 그림 8은 rf-PACVD에서 메탄을 합성 개스로 사용한 경우에 측정된 내부 응력과 수소함량의

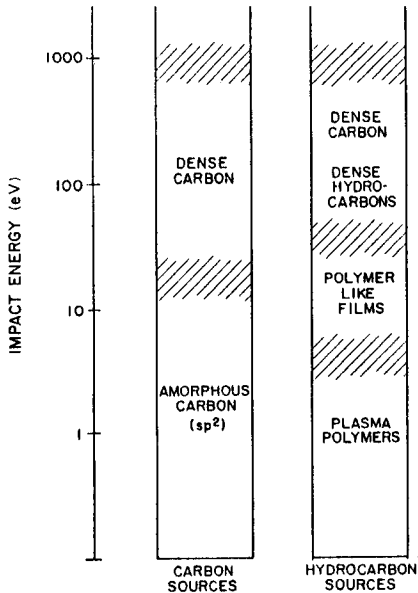


그림 7. 합성필름의 구조에 미치는 이온 에너지의 영향²⁰⁾.

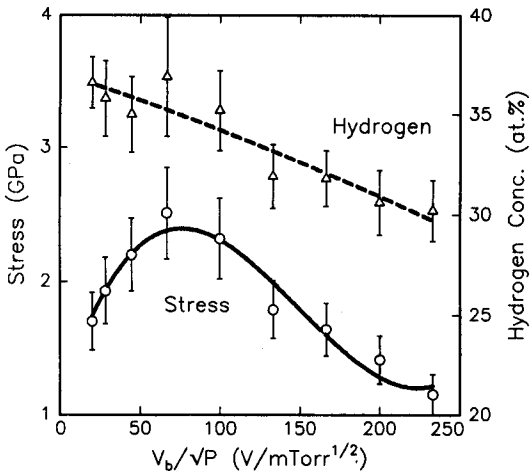


그림 8. 이온 에너지의 변화에 따른 잔류응력과 수소함량의 변화거동⁸⁶⁾.

에너지 의존성이다³⁹⁾. rf-PACVD에서 이온의 에너지는 V_b / \sqrt{P} 에 비례한다⁸⁾(여기서 V_b 는 음의 self bias 전압이며, P 는 합성압력이다). 따라서, 그림 8은 이온의 에너지가 증가함에 따라 내부응력이 최대값을 가지는 반면, 수소함량은 다소 감소하고 있음을 보여주고 있다.

합성에 사용되는 이온이 필름의 조성, 구조, 그

리고 특성을 결정하는 중요한 역할을 한다는 것은 잘 알려져 있으나, 구체적인 이온의 역할에 관해서는 몇 가지의 가설만이 제시되어 있을 뿐이다. 첫째는 Spencer 등에 의해 제시된 선택적 sputtering 기구이다³⁾. 표 2에는 카본이나 탄화수소의 결합 에너지들과 다이아몬드상 카본필름의 합성에 사용되는 전형적인 이온 에너지값들을 모아 놓았다. 표에서 보는 바와 같이 사용되는 이온의 에너지는 탄소 및 탄화수소의 결합에너지나 변형에너지들보다 크기 때문에 합성조건에서 합성과 sputtering이 동시에 일어날 가능성이 있다. 따라서 합성표면에서 형성된 결합들 중 낮은 결합에너지를 갖는 π 결합의 카본이나 수소가 선택적으로 sputtering되어 나옴으로써 sp^3 결합을 하고 있는 카본 농도를 증가시킬 것이라는 가설을 제시하였다. 이 가설은 필름 내에 수소의 함량^{39,40)}이나 sticking coefficient²⁸⁾가 이온 에너지 증가에 따라 감소한다는 실험 결과들과 일치한다. 그러나, Wagner 등은 중수소 함유 비정질 탄소막 위에 수소함유 탄소막을 합성하면서 optical emission spectroscopy를 이용하여 합성표면을 관찰한 결과 중수소의 sputtering이 관찰되지 않는다는 반증을 제시하기도 하였다⁴¹⁾.

Seitz와 Koehler 등은 energetic particle과 고

표 2. 각종 탄소 및 탄화수소의 결합에너지²⁰⁾.

Item	Energy(eV)
Self sputter yield for carbon = 0.23	2000
Ar ⁺ sputter yield for C = 0.15	600
Displacement of carbon in diamond	80
Displacement of carbon in graphite	80
Ion energy in DLC coating condition	50-500
Displacement of carbon in graphite	25
Threshold of graphite sputtering	15
σ bond in graphite	7.43
σ bond in diamond	7.41
C-H bond	3.5
π bond in graphite	0.8

상 기판과의 충돌에 의해 고온/고압의 순간적인 spark가 합성 표면에서 일어날 수 있음을 보인 바 있다⁴²⁾. Weissental 등은 이러한 spark에 의해 다이아몬드가 안정한 영역의 온도와 압력조건을 대단히 짧은 시간동안 만들어 줌으로써 sp^3 결합을 안정화시킨다는 모델을 제안하였다^{43,44)}. 100 eV의 에너지를 갖는 CH_4^+ 입자가 다이아몬드에서 충돌할 경우의 계산에 의하면, 표면에서 수 nm 깊이 내에서 모든 에너지를 방출하며, 이로 인해 0.75nm 반경 내에 약 4000K, 10^5 기압의 온도/압력 조건이 약 10^{-13} 초 동안 유지되게 된다⁴⁵⁾. 따라서 atomic scale에서는 다이아몬드가 안정한 조건을 만들어 주게 되어 많은 양의 sp^3 결합을 형성할 수 있게 된다는 것이다. 또한 이 spark 영역은 주위에 존재하는 온도가 낮은 기판에 의해 급냉되어 (냉각속도는 $10^{14}K/sec$) 필름의 표면층은 준안정상으로 남아 있게 된다. 그러나, 초당 한 layer의 합성속도와 합성에 참여하는 입자가 모두 energetic particle이고 sticking coefficient가 0.1이라고 가정하여도 반경 3\AA 내에서 spark가 발생하는 빈도는 0.03초마다 한번에 불과하여 spark현상이 중첩될 가능성은 거의 없는 것으로 판단된다⁴⁶⁾. 따라서 10^{-13} 초의 시간대 내에서 카본원자결합의 천이가 일어날 수 있는지는 아직 확실하지 않으며, 이러한 spark 현상이 경질 카본필름의 합성을 위한 필수조건인지도 명확하지는 않다.

한편, Mckenzie 등은 필름에 존재하는 내부 응력이 카본의 sp^3 결합을 안정화시키는 영역의 압력하에 있도록 만들어 줌으로써 sp^3 결합의 형성을 촉진한다는 모델을 제시하였다^{47,48)}. 그러나, 이 모델이 논리적으로 타당하기 위해서는 내부응력의 형성 원인이 명확히 규명되어 내부응력이 높은 농도의 sp^3 결합에 기인하지 않는다는 사실이 밝혀져야만 할 것이다. 이상에서 살펴본 바와 같이 다이아몬드상 카본필름의 형성에 관해서는 몇 가지의 모델이 제시되어 있으나, 어느 한 가지 모델을 뒷받침할 만한 결정적인 실험결과가 제시된 것은 없다.

2.3. 합성거동

Energetic particle을 이용한 합성의 경우에는

합성의 초기에 기판의 에칭이나 기판과 합성물질 간의 혼합이 일어나는 것이 일반적이며, 이러한 초기반응은 필름의 접착력 관점에서 대단히 중요하다⁴⁹⁾. 다이아몬드상 카본필름의 합성초기의 반응에 대해서는 최근 활발한 연구결과들이 발표되고 있다. Collins 등은 Si 기판상에서 다이아몬드상 카본필름이 합성될 때 기판에서 에칭이 일어나는 것과 SiC층이 형성되는 것을 직접 in-situ ellipsometry를 이용하여 관찰하였다⁵⁰⁾. 이외에도 in-situ Auger Spectroscopy^{51,52)}, in-situ XPS⁵³⁾, SIMS⁵⁴⁾, 또는 Raman Spectroscopy⁵⁵⁾ 등을 이용하여 Si 이나 Ge 등의 기판에서 계면 카바이드층이 형성됨을 관찰하였다. 이러한 계면 카바이드층은 필름의 접착력 향상에 중요한 역할을 하는데, 실제로 Novikov 등은 카바이드를 형성하는 기판에서 다이아몬드상 카본필름의 접착력이 우수하다는 보고를 한 바 있으며⁵⁶⁾, Grill 등은 Al의 경우 Si interlayer를 이용함으로써 접착력을 향상시킬 수 있다는 결과를 발표한 바 있다⁵⁷⁾. 초기 계면반응에 관한 연구는 Si의 경우처럼 탄화물을 형성하는 기판에서의 연구가 대부분을 이루고 있다. 탄화물을 형성하지 않는 기판에서는 아직 체계적인 연구결과가 없으나, 합성의 조건이 이온의 충돌을 수반하는 비평형 반응이라는 점을 고려해 볼 때 이러한 재료에서의 초기 반응은 상당히 흥미있는 연구분야라고 할 것이다. 한 예로 Ge의 경우에는 열역학적으로 안정한 탄화물이 존재하지는 않음에도⁵⁸⁾ Raman peak의 두께에 따른 위치 변화 거동은 Ge의 carbide 화합물을 가정할 때 잘 설명된다⁵⁹⁾.

메탄, 에틸렌, 벤젠, 사이클로hex산 등 많은 종류의 탄화수소개스들이 다이아몬드상 카본필름의 합성에 사용되고 있다. 합성속도는 개스분자 내의 탄소수에 크게 의존하는데 이는 분자량에 따른 이온화율의 차이와 기판에 도달하는 이온당 카본량의 차이에 기인하는 것으로 생각된다⁵⁹⁾. 한편, 필름의 특성은 합성에 사용되는 개스의 종류에 크게 의존하지 않는 것으로 알려져 있다⁵⁹⁾. 이러한 현상은 높은 에너지의 탄화 수소 이온들이 기판과 충돌하면서 C, C₂, CH 등으로 분해되기 때문이라고 생각된다⁶⁰⁾. 그러나, 이온에너지가 작은 경우

에는 기관에서의 충돌에 의한 분해가 완전하지 못하므로 작은 이온 에너지의 합성조건에서 형성되는 폴리머상 카본필름의 경우, 필름의 특성이 합성개스에 의존하기도 한다⁶¹⁾. 기관에서의 충돌에 의한 이온의 분해는 합성의 precursor가 대부분이 이온인 이온빔 증착의 경우에 지배적이지만, 이온 화율이 0.1%를 넘지 못하는 플라즈마 CVD의 경우에는 에너지가 작은 중성입자도 합성에 참여하게 되므로 필름의 특성이 합성개스에 따라 달라지기도 한다³⁹⁾. 또한 플라즈마 CVD의 경우에는 이온의 에너지가 mean free path에도 의존하므로 이온의 종류나 합성개스의 분자크기 등이 이온 에너지에 영향을 미칠 수 있기 때문에 같은 합성조건 하에서도 필름 특성에 차이가 나타날 수도 있다³⁹⁾.

3. 다이아몬드상 카본 필름의 구조

다이아몬드상 카본필름의 구조분석기술로는 TEM, Raman spectroscopy, EELS, Auger, EXAFS, ESR, FTIR, ¹³C solid-state NMR 등이 많이 사용된다. 그 각각의 분석기술에 관해서는 참고문헌(22), (23)에서 자세히 다루고 있으므로 참고하기 바란다. 본 절에서는 이온에너지에 따른 필름의 구조 변화와 수소의 역할, 그리고 구조 model에 대한 기존의 연구결과들을 살펴보고자 한다.

다이아몬드상 카본필름은 5~10nm 크기의 결정질이 필름 내에서 관찰되기도 하지만^{2,3,6)}, 대부분은 비정질구조를 가지고 있다. 카본의 경우 sp³, sp², sp¹ hybridization이 모두 가능하므로 단일결합뿐 아니라 이중, 삼중결합이 필름 내에서 모두 관찰된다. 수소를 함유하는 필름의 경우에는 이온 에너지가 증가함에 따라 수소함량은 단조 감소하는데, 이는 선택적 sputtering 때문이거나, 기관과 이온의 충돌에 의한 precursor의 분해가 이온 에너지 증가에 따라 촉진되기 때문인 것으로 생각된다. 또한 이온에너지가 증가함에 따라 필름의 3차원적 crosslinking이 증가하면서 필름의 구조는 점점 치밀해진다. Wild 등은 thermal effusion에 의해 방출되는 개스를 분석하여 필름 내에서 탄화수

소의 분자 확산에 의해 개스의 방출이 일어난다는 것을 보여 주었다⁶²⁾. 그들은 합성에 사용된 이온의 에너지가 높을수록 작은 크기의 분자들만이 관찰되는 것을 보임으로써, 이온에너지의 증가가 필름의 구조를 치밀하게 하는 중요한 요인임을 보여 주었다.

수소함유 필름의 경우에는 20~50%까지의 수소를 함유하며, 필름의 기계적, 광학적, 전기적 특성들이 수소함량과 밀접한 관계를 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 수소의 역할에 관해서는 아직도 많은 논란이 있으나, electron spin resonance에 의한 spin 농도 측정을 통해 확인된 바와 같이 수소가 dangling bond를 passivation하는 역할을 한다는 것은 명백하다³⁴⁾. 따라서, 필름 내의 수소는 band gap 내에 존재하는 전자의 energy state를 제거하여 band gap을 증가시키는 결과를 가져오게 된다. 또한, 필름 내의 수소는 π bond saturation에도 사용되는 것으로 알려져 있는데 수소함량이 높을수록 그 기여도가 큰 것으로 생각된다^{34,64)}. 한편, FTIR spectrum의 3000cm⁻¹ 근처의 C-H stretch band 모양으로부터 수소의 결합형태에 대한 정보를 얻을 수 있는데, 대부분의 수소는 sp³ 결합을 하고 있는 것으로 알려져 있다^{31,63)}. 따라서, 필름 내의 sp³/sp² 결합의 비는 수소 함량이 증가함에 따라 증가한다. 그러나, 수소의 증가로 인해 sp³ 결합비가 증가하여도 경도는 오히려 감소하게 되는데, 이는 수소에 의해 dangling bond가 passivation되면 탄화수소의 3차원적인 crosslinking은 그만큼 감소하게 되기 때문이다⁶⁴⁾.

필름 내의 수소함량중 약 1/3은 탄소와 결합하지 않은 상태로 존재하는 것으로 알려져 있다^{65~67)}. 그러나, 결합된 수소와 결합되어 있지 않은 수소가 필름의 특성에 각각 어떠한 영향을 미치는지는 아직 밝혀져 있지 않아서 앞으로 많은 연구가 필요한 부분이다. 결합되어 있지 않은 수소는 분자형태로 내부의 기공이나 internal surface에 흡착되어 있는 것으로 생각되고 있으나, 이 부분도 좀 더 완전한 규명이 필요하다^{66,67)}. 필름 내의 수소함량측정기술로는 nuclear reaction method, elastic recoil detection, combustion analysis, IR spectrum, NMR spin counting 방법 등이 있

는데, IR spectrum이나 NMR spin counting 방법은 결합되어 있는 수소량만을 측정할 수 있는 기술이다. 그러나 전자의 경우에는 정량화하기가 어렵고 후자의 경우에는 다량의 시편이 필요하다는 문제가 있다.

다이아몬드상 카본필름의 원자구조는 아직 완전히 밝혀져 있지 않으나, 몇 가지의 model이 제시되어 있다. Angus 등은 benzene 6각형들과 sp^3 결합을 하고 있는 탄소, 수소 등이 random하게 결합되어 있는 fully constraint structure 모델을 제시하였는데, 이 모델은 필름의 전형적인 경도, 밀도 및 조성값들과 잘 부합된다⁶⁸⁾. 또한 Tamor 등은 이와 비슷한 고결합 흑연모델을 제시하기도 하였다⁶⁹⁾. Smith 등은 필름의 광학적 특성이 cluster 형태의 다이아몬드상 카본, 흑연상 카본, polymer상 탄화수소 그리고 void들이 혼합된 effective medium approximation 모델과 잘 부합된다는 결과를 제시하였다⁷⁰⁾. 한편, Robertson과 O'Reilly은 비정질기지 내에 존재하는 sp^2 결합들은 불규칙하게 분포되어 있는 것보다는 약 15nm 크기의 cluster를 형성하려는 경향이 있음을 보여 주었다^{71,72)}. 따라서, 다이아몬드상 카본필름에는 이러한 sp^2 cluster들이 존재하며 그들 주위는 수소와 결합하고 있거나 다른 cluster들과 interlink 되어 있다는 모델을 제시하였다^{71,72)}. 다이아몬드상 카본필름의 경우 수소에 의해 dangling bond들이 passivation이 되어도 band gap이 다이아몬드의 경우보다 훨씬 작는데, 이는 필름 내에 존재하는 sp^2 cluster들 때문이라고 설명할 수 있다⁷²⁾. 이 모델은 또한 광원의 에너지에 따른 Raman peak shift현상 등도 잘 설명할 수 있다^{73, 74)}.

4. 다이아몬드상 카본필름의 특성

4.1. 밀 도

필름의 밀도 측정 기술로는 질량과 부피를 직접 측정하는 방법뿐 아니라, 부유방법, RBS나 EELS의 plasmon loss를 이용하는 방법 등이 있다. 수소를 함유하는 다이아몬드상 카본필름의 경우에 밀도는 대체로 $1.5 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ 의 값을 가지고 있으며, 이온의 에너지가 증가함에 따라 즉, 수소함량

이 감소함에 따라 다소 증가한다. 한편 수소를 함유하지 않는 다이아몬드상 카본필름의 경우에는 대체로 $2.1 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ 구간의 값을 가지고 있으나, 이온빔 합성이나 laser ablation에 의해 다이아몬드에 거의 가까운 3.4 g/cm^3 의 밀도를 갖는 필름의 합성이 보고되기도 하였다^{6,15,26)}. 다이아몬드와 흑연은 각각 $3.515, 2.26 \text{ g/cm}^3$, 그리고 대부분의 polymer 재료는 0.9 g/cm^3 미만의 밀도를 가지고 있다.

Angus는 식 1과 같이 단위 부피당 총 몰수를 나타내는 gram atom number density를 정의하여 카본물질이나 고상 탄화수소물질들을 구별할 수 있다고 제안하였다²⁰⁾.

$$\rho_N = \frac{\rho_M}{\sum x_i A_i} \quad (1)$$

여기서 ρ_M 은 mass density이고, x_i, A_i 는 각각 i 원자의 분률과 질량이다. 그는 atomic number density가 0.2 이상의 값을 갖는 물질을 dense carbon 이라고 정의하였다. 수소함유 다이아몬드상 카본 필름의 경우에도 atomic number density는 0.21 ~ 0.29의 값을 가지고 있으며, 수소를 함유하지 않는 필름의 경우에는 0.23 정도의 값을 가지고 있다. 한편, 다이아몬드는 0.293 그리고 흑연의 경우에는 0.188의 값을 가지며 대부분의 polymer들은 0.2 미만의 값을 가지고 있다. 따라서 다이아몬드상 카본필름들은 흑연과 다이아몬드 사이의 치밀한 원자 구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

4.2. 경 도

다이아몬드상 카본필름의 가장 두드러진 특징은 높은 경도이다. 따라서, 합성된 필름을 칼로 긁어 보으로써 필름의 특성에 관한 정성적인 평가도 가능하다. 경도 측정 방법은 indentation 기술이 가장 많이 사용된다. 박막의 경도값을 indentation 방법으로 측정할 때는 항상 기판의 영향이 함께 나타나게 되므로 필름만의 경도를 측정하는 것이 대단히 어렵다. 경도 측정시 기판의 영향을 최소화하기 위해서는 indentation의 깊이가 필름 두께의 20% 미만이어야 한다고 알려져 있다. 따라서, indentation 깊이가 작은 Knoop indentation

방법을 주로 사용한다. Indentation의 깊이를 작게 하기 위해서는 경도측정시 작은 값의 load를 사용하게 되는데, 이때에 발생하는 국소 work hardening 효과, indentation의 탄성 회복, 그리고 indentation의 크기 측정시 발생하는 측정오차 등이 상당히 큰 error를 유발할 수 있다. 이러한 문제의 해결을 위해서 최근 미소 load를 가하면서 indentation 깊이를 직접 측정할 수 있는 nano-indentation method가 개발되어 0.3nm 정도의 깊이 측정 정밀도와 0.5 μ N의 load 정밀도를 갖는 장비가 개발되어 있다. 이 장비는 필름의 경도 뿐 아니라 필름의 탄성계수 등도 측정할 수 있어서 박막의 기계적 특성평가를 위한 중요한 분석장비의 하나로 평가되고 있다.

상기한 측정상의 문제로 인해 기존의 경도 데이터 해석에는 주의를 요한다. 기존의 보고된 필름의 경도는 Vickers 경도값으로 2000~3000Kg/mm², Knoop 경도값으로 1500~2000Kg/mm² 정도의 값들을 가지고 있다. 이러한 경도는 대부분의 polymer 재료보다 크고 SiC나 Al₂O₃와 비슷한 수준의 값이지만, 다이아몬드의 경도값인 9000Hv에 비해서는 훨씬 작은 값이다. 필름의 경도도 합성에 사용되는 이온의 에너지에 의존하는데, 이온 에너지의 증가에 따라 경도는 최대값을 나타낸다^{75~77}). 이러한 거동은 이온에너지가 증가함에 따라 필름의 구조가 폴리머상 필름에서 다이아몬드상 필름으로 그리고 더 큰 에너지의 경우에는 흑연에 가까워지는 구조상의 변화와 일치한다⁷⁶). 이러한 특성 및 구조변화 거동으로 인하여 이온에너지 영향에 관한 기존의 연구 결과들이 서로 상반되는 경우가 있으나, 이는 각각의 연구가 좁은 범위에서 이온에너지의 영향을 관찰하기 때문인 것으로 생각된다.

4.3. 잔류응력

일반적으로 이온의 충돌을 수반하는 합성의 경우에는 합성된 필름에 압축응력이 발생하는데^{78,79}), 다이아몬드상 카본필름의 경우에는 최고 10 GPa에 이르는 높은 잔류압축응력을 가지고 있다. 이러한 잔류응력은 필름의 접착력을 저해하는 중요한 요인의 하나로서, 이에 관한 이해는 이 재료의

응용을 위해 대단히 중요하다. 필름에 발생하는 잔류응력은 합성온도가 상온과 다를 경우에 기판과 필름재료와의 열팽창계수 차이에 의해 발생하는 열응력(thermal stress)과 합성과정에 의해 발생하는 내부응력으로 나눌 수 있다. 그러나 대부분의 다이아몬드상 카본필름의 경우에는 합성온도가 상온과 크게 차이가 나지 않으므로 열응력은 거의 무시할 수 있다. 필름의 잔류응력 측정방법으로는 응력을 받고 있는 시편의 격자상수변화를 X-ray 회절법이나 TEM 등을 이용하여 측정하는 방법과 필름의 응력에 의해 평형에 이를 때까지 변형된 필름/기판 plate의 곡률을 측정하는 방법으로 크게 나누어 볼 수 있다⁸⁰). 다이아몬드상 카본필름은 비정질이므로 주로 후자를 사용한다.

이온의 충돌에 의한 recoil이나, 불순물의 혼입 등 합성중 원자의 재배치를 야기하는 모든 과정이 잔류응력의 발생원인이 될 수 있는데, 다이아몬드상 카본필름의 경우에는 필름 내에 존재하는 sp³ 결합의 왜곡이나 수소의 혼입 등이 응력발생의 주된 원인으로 생각되어 왔다^{20,22,75,81}). 잔류응력 역시 합성 조건에 따라 민감하게 변화하는데 경도의 경우와 마찬가지로 이온에너지가 증가함에 따라 최대값을 갖는 경향을 보인다^{47,48,75}). 또한, 잔류응력과 필름의 경도는 비례하기 때문에 다이아몬드상 카본필름의 경우 높은 경도와 낮은 응력을 갖는 필름의 합성은 거의 불가능한 것으로 알려져 있다. 그러나, Zelez는 스퍼터링과 플라즈마 CVD를 조합한 방법에 의해 잔류응력이 거의 없는 필름의 합성이 가능하다는 보고를 하기도 하였다⁸²). 또한, 최근에는 카본필름에 질소를 첨가하여 경도의 손실 없이 잔류응력을 현저히 감소시킬 수 있다는 결과가 발표되어 관심을 끌고 있다⁸³).

필름 내에 존재하는 수소가 잔류응력 발생의 주된 원인으로 생각되어 왔으나, 잔류응력과 수소함량과의 관계에 관해서는 상반된 결과들이 보고되고 있다. 한 예로 Kerwin 등은 수소함량이 증가함에 따라 오히려 잔류응력이 감소한다는 결과를 발표하고 있다⁸⁴). 한편, Nir는 이온빔 증착과 스퍼터링을 이용한 연구에서 기판에 도달하는 수소 대 탄소의 비율이 50% 이상 바뀌어도 잔류응력은 거의 변하지 않으며, Ar 이온빔 스퍼터링 분위기의

수소분압과도 무관하다는 결과를 발표하였다⁸⁵⁾. 또한, 이온의 에너지 증가에 따라 수소함량은 다소 감소하는 반면 잔류응력은 최대값을 갖는다는 관찰결과들은 수소함량과 잔류응력이 직접적인 관계를 가지고 있지 않음을 의미한다⁸⁶⁾.

필름 내의 압축잔류응력은 필름의 두께가 얇을 때는 필름파괴를 억제하는 역할을 할 수 있다. 이러한 점에서는 압축잔류응력을 갖는 필름이 인장잔류응력을 갖고 있는 필름보다 더 안정하다고 할 수 있다. 그러나, 필름두께가 증가하면 필름 내의 탄성에너지가 증가하여 buckling에 의한 기판과 필름의 분리가 일어난다. 필름의 분리는 sine wave 형태의 특이한 buckling pattern을 가지고 일어나는데⁸⁷⁾, 다이아몬드상 카본필름의 경우에도 합성방법에 관계없이 접착력이 나쁠 경우 이러한 현상이 자주 관찰된다^{81,88~92)}. 이러한 buckling pattern의 파장은 필름의 두께 뿐 아니라 이온에너지가 증가함에 따라 증가하며⁹¹⁾, 습도가 높은 경우에는 그 전파속도가 증진된다^{81,88~91)}. Buckling pattern의 파장이나 폭 등은 필름의 응력 및 기계적 특성과 밀접한 관계를 가지고 있으므로, 이러한 pattern을 이론적으로 분석함으로써 필름의 응력이나, Young's modulus 그리고 필름의 접착력을 측정할 수 있다^{92,93)}. 지금까지 이에 관한 몇 가지의 이론적 연구가 시도된 것이 있긴 하지만^{89,92~94)}, 필름 특성의 정량적인 해석을 위해서는 응력하에 있는 필름의 변형에 관한 더욱 발전된 이론적 연구가 필요하다고 생각된다.

4.4. 마찰계수

다이아몬드상 카본필름은 대단히 낮은 마찰계수를 가지고 있다. 다이아몬드 tip을 사용하는 scratch tester를 이용하여 측정된 다이아몬드상 카본필름의 마찰계수는 0.04~0.06 정도의 값으로서 glass의 경우보다도 30% 정도가 작은 것이다⁹⁵⁾. 다이아몬드와 필름 혹은 필름과 필름 사이의 마찰계수는 습도에 크게 의존하지 않으나, steel ball과 필름 사이의 마찰계수는 습도에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다. Enke는 1%의 상대습도 조건하에서 steel ball과 필름 사이에서 0.01~0.23 정도의 마찰계수를 가지고 있다는 보고를 하였다⁷⁵⁾.

그러나, 습도가 감소함에 따라 마찰계수는 감소하여 진공에서는 0.005~0.02의 극히 작은 값을 가진다⁷⁵⁾. 이러한 값은 steel과 steel 사이에서 통상 관찰되는 마찰계수인 0.8보다 현저히 작은 값이다. 습도에 따른 마찰계수인 변화는 lubricant로 많이 이용되는 흑연의 경우와 반대되는 경향으로서, 이러한 특징으로 인해 dry lubrication으로의 적용에 적합한 것으로 평가되고 있다. 최근에는 Si을 필름에 첨가함으로써 마찰계수의 습도의존성을 현저히 감소시킬 수도 있음이 확인되었다⁹⁶⁾.

4.5. 화학적 안정성

다이아몬드상 카본필름은 대부분의 산이나 유기용매와 전혀 반응을 하지 않는 우수한 화학적 안정성을 가지고 있으며, 80°C의 왕수에 의해서도 코팅의 손상이 전혀 발견되지 않았다²⁰⁾. 그러나 다이아몬드상 카본필름은 공기 플라즈마에 의해 쉽게 제거될 수 있는데, 이는 공기 플라즈마 중의 활성화된 산소와 반응하기 때문으로 생각된다. 따라서, 플라즈마 CVD에서 필름의 합성 후 공기 플라즈마를 이용하여 반응기 내의 잔류 필름을 제거하는 것이 일반화되어 있다.

4.6. 전기적 특성

다이아몬드상 카본필름의 가장 두드러진 전기적 특징은 높은 비저항이다. 비저항은 합성 조건에 따라 10^{14} 에서 $10^{14}\Omega\text{cm}$ 에 이르는 넓은 범위의 값을 가지고 있다^{97,98)}. 필름의 전자구조는 원자의 결합구조와 밀접한 관계를 가지므로 전기전도도 역시 합성온도와 합성변수 특히 이온의 에너지와 밀접한 관계를 가지고 있다. 수소 함유 필름의 경우, 합성에 사용되는 이온에너지가 커짐에 따라 비저항은 감소하는데, 특히 작은 에너지구간에서 10^3 order의 급격한 감소를 보인다⁹⁹⁾. 이러한 변화는 필름의 구조가 polymer상에서 다이아몬드상으로 변화하는 것과 일치하므로 필름의 특성을 판별하는 간단한 방법으로 사용될 수도 있다.

다이아몬드상 카본필름은 n-type doping과 p-type doping이 모두 가능하지만 doping의 효과는 현저하지 않다¹⁰⁰⁾. 따라서 반도체 소자로서의 응용에는 한계가 있을 것으로 보인다. 한편, dielec-

tric constant는 8~12이고 breakdown voltage는 약 10^6V/cm 로서 dielectric layer로의 사용가능성은 상당히 높다²⁰⁾.

4.7. 광학적 특성

다이아몬드상 카본필름은 가시광선과 적외선 영역에서 우수한 투과성을 가지고 있다. 이러한 특성은 이 필름의 기계적 우수성과 결합하여 다양하게 응용될 가능성이 있어서 주목을 받아왔다. 이 필름의 광학적 특성은 합성조건과 방법에 따라 많이 차이가 나는데, 한 예로 가시광선 영역에서의 흡수계수는 10^3 에서 10^5cm^{-1} 까지의 값들이 보고되고 있다. Optical band gap 역시 1~3 eV구간의 값을 가지고 있으며, 이온의 에너지가 증가함에 따라 다소 감소한다⁶³⁾. 그러나 수소를 함유하지 않은 필름의 경우에는 0.5eV의 작은 값을 가지고 있는 것으로 알려져 있다³⁴⁾. 필름의 광학적 특성은 필름 내에 존재하는 수소의 양과 밀접한 관계를 가지고 있는데⁶³⁾, 이는 필름의 원자 결합 구조 변화와 관계가 있는 것으로 생각된다. 이온에너지가 증가함에 따라 필름 내의 수소의 함량은 감소하며 필름 내의 sp^2 결합이 증가하게 되는데, 이러한 결합구조의 변화로 인해 광흡수에 기여하는 π electron의 농도가 증가하기 때문이다. 또한, 합성온도의 증가에 따라 optical band gap이 다소 감소한다는 결과^{97,98,100,101)} 역시 합성온도증가에 따라 sp^2 결합이 증가하기 때문에 생기는 거동이다.

이 필름의 전형적인 굴절률은 1.8~2.3 구간의 값을 가지고 있는데, 이온에너지가 증가함에 따라 즉 수소함량이 감소함에 따라 다소 증가하는 경향을 보이고 있다^{32,102)}. 이와 같이 필름의 굴절률이 합성조건에 따라 변화한다는 점은 이 필름의 응용을 위해 대단히 유용하다. 한 예로 IR window로 많이 사용되는 Ge의 굴절률은 4이므로, 합성조건만을 조절함으로써 Ge의 무반사 코팅에 적합한 굴절률 2의 필름을 쉽게 합성할 수가 있다.

5. 다이아몬드상 카본필름의 응용

앞 절에서 살펴본 바와 같이 다이아몬드상 카본

필름은 높은 밀도와 경도 그리고 뛰어난 내산성과 윤활성을 가지고 있다. 따라서, 이러한 특징을 이용한 내마모 내부식 윤활 코팅으로의 응용이 가장 활발히 연구되어 왔다. 컴퓨터 하드 디스크의 디스크면을 보호하기 위한 카본 overcoat는 1980년대 초반부터 이미 적용되기 시작하여, 현재 시판되는 디스크는 대부분 보호막으로서 20~40nm 두께의 다이아몬드상 카본필름이 코팅되어 있다. 최근에는 디스크면 뿐 아니라 자기 기록 head 및 slider에의 코팅도 활발히 연구되고 있는데, 이 경우에는 디스크면과는 달리 $1\mu\text{m}$ 이상의 두께를 가진 필름을 코팅한다. 최근 미국 IBM에서는 MO (magneto-optical) disk에 다이아몬드상 카본 필름을 코팅함으로써 Kerr effect를 증진시킬 수 있다는 보고를 하기도 하였다¹⁰³⁾. 또한, WORM (write-once, read-many) 디스크의 정보저장층으로 다이아몬드상 카본필름을 응용하고자 하는 시도도 있다¹⁰⁴⁾.

한편 미국의 Diamonex사에서 audio head의 내마모성 향상을 위한 코팅에 응용하고자 하는 연구를 수행하고 있으며, 일본의 마쯔시다 전기회사와 국내의 대우전자에서 VTR tape의 주행안정성을 향상시키기 위해 VTR의 head 및 head drum, tape, capstan 등에 코팅을 하기 위한 연구를 수행 중에 있다¹⁰⁵⁾. 최근 마쯔시다에서는 capstan에 $0.2\mu\text{m}$ 두께의 필름을 코팅하여 테이프의 주행을 위한 pinch-roller 압력을 반으로 줄임으로써 무게 170g, 두께 32mm의 초소형 drive mechanism을 개발하였다는 보고가 있다¹⁰⁶⁾. 또한, 자기기록 테이프의 보호 및 윤활성 향상을 위한 코팅도 활발히 연구되고 있다. 복사기나 레이저 프린터용 드럼의 수명은 약 80,000~100,000copy 정도인데, 드럼의 마모가 그 수명을 결정하는 것으로 알려져 있다. 드럼표면에 다이아몬드상 카본필름을 코팅하여 드럼의 수명을 연장하고자 하는 연구는 일본의 마쯔시다, Ricoh사와 미국의 Xerox사에 의해 활발히 수행되고 있으며, Xerox사의 최신기종에 적용되고 있다^{107,108)}. 특히, 최근 광도전층으로 유기물(organic photo conductor)을 사용하면서 광도전층의 손상을 방지하기 위한 코팅층으로의 수요가 더욱 증대되고 있다¹⁰⁷⁾.

다이아몬드상 카본필름의 기계적 특성을 이용한 또 하나의 응용분야로서 공구에의 응용을 들 수 있다. 수술용 칼이나, 면도칼, 절단기의 절단성능 및 내구성향상을 위한 코팅은 일본의 Sumitomo사와 미국의 Gillette사에서 활발한 연구가 진행되고 있는 것으로 알려져 있다¹⁰⁸⁾. 일본의 Toshiba Tungalloy사에서는 다이아몬드상 카본필름이 코팅된 PCB기판 가공용 micro-drill, Al can 제작용 spinner, 그리고 sewing machine의 spindler를 시판하고 있다¹⁰⁸⁾. 이러한 공구들은 제품의 생산시 공구의 교환시기를 크게 늘려줌으로써 생산성 향상에 큰 역할을 할 것으로 기대된다. 또한 일본의 Hoya사에서는 유리렌즈 성형을 위한 mold 코팅을 연구하고 있으며¹⁰⁶⁾, TDK사에서는 mold의 내마모 release 코팅으로 응용하고자 하는 연구를 하고 있다¹⁰⁶⁾.

다이아몬드상 카본필름은 탄성계수 대 밀도의 비가 커서 스피커 다이어프램에 적용할 경우 우수한 음향특성을 가진 스피커의 제작이 가능하다. 현재 일본의 음향기기 업체들이 다이아몬드상 카본필름이 코팅된 Ti base의 tweeter를 생산하고 있는데, 20~35KHz 대의 고주파수 영역에서도 음의 일그러짐이 없는 것으로 알려져 있다¹⁰⁹⁾(인간의 가청영역은 20kHz까지에 불과하지만, 이러한 특성의 스피커는 더욱 자연스러운 음을 만들어 낼 수 있는 것으로 알려져 있다). 한편, 중음영역에는 다이아몬드상 카본필름이 코팅된 폴리머 필름이 사용되기도 한다¹⁰⁶⁾. 최근 스미토모 전기에 의해 80kHz까지의 주파수 영역에서도 음향특성이 우수한 freestanding 다이아몬드 다이어프램이 개발되어 Pioneer사의 최고급 기종에 적용되고 있다.

다이아몬드상 카본필름의 우수한 내산성, 내식성을 이용하여 광섬유의 표면 파괴를 억제하기 위한 보호코팅으로의 응용연구도 활발한데, 이는 이미 1983년부터 시작되어 현재 생산성 향상을 위한 연속합성기술의 개발단계에 있는 것으로 파악된다¹⁰⁶⁾. 이 분야에 활발한 연구를 하고 있는 곳으로는 Gulf & Western Manufacturing, CSEM, Fujikura Ltd. 등을 들 수 있다. 또한, 이러한 화학적 안정성을 이용하여 food packaging 재료의 표면코팅과^{106,108)} 실험초자류의 표면코팅으로의

응용도 가능하다¹⁰⁶⁾. 이밖에 연구단계에 있는 내마모 보호코팅 관련 응용분야로는 청정실용 무진 기계부품¹⁰⁴⁾, micromachine의 윤활코팅¹⁰⁴⁾, 인공관절이나 이식용 장기의 내마모 윤활성이나 biocompatibility 향상을 위한 코팅¹¹⁰⁾, 우주산업용 dry lubrication¹⁰⁴⁾ 등을 들 수 있다.

가시광선과 적외선 영역에서의 높은 투과성과 2.0 근처의 굴절률을 이용한 광학코팅분야 역시 다이아몬드상 카본필름의 중요한 응용분야이다. 이러한 광학적 성질과 우수한 기계적 성질을 복합한 응용분야가 많은데, 다이아몬드상 카본필름을 코팅한 선글라스가 Diamonex사에 의해 개발되어 Ray-Ban[®]의 한 모델(모델명 DiamondHard)로 현재 시판되고 있다. 이외에 일반적인 광학보호코팅으로의 응용이 개발되고 있는 분야로서 barcode scanner window의 보호코팅(미국 Diamonex사)과 시계유리의 내마모코팅(일본 Seiko사)을 들 수 있다. 한편, excimer laser의 내부 mirror는 부식특성이 강한 halogen족 gas들과 접촉하게 되므로 이러한 mirror의 내식성을 향상시키기 위한 코팅¹⁰⁴⁾, 고출력 CO₂ laser용 광학 mirror의 내구성 향상을 위한 보호 코팅으로의 응용 또한 활발히 연구되고 있다¹⁰⁴⁾. 현재 헬기의 canopy 등 항공기의 window나 군사용 goggle로서 기계적 특성과 광투과성이 우수한 polycarbonate 계열의 폴리머 재료가 사용되고 있으나, 이 재료가 scratch에 약하다는 문제를 가지고 있다. 그 내마모 보호막으로 다이아몬드상 카본필름을 응용하고자 하는 연구가 활발한데, 이 분야는 현재 자동차 유리로 사용되고 있는 tempered glass를 대체할 수 있어서 자동차 경량화에 중요한 역할을 할 것으로 보인다¹⁰⁶⁾. 한편, Ge 등 IR window의 무반사 코팅으로는 본 재료가 알려진 초기단계로부터 활발한 연구가 진행되어 실용화되어 있는데, 이는 본 재료의 refractive index가 2에 가까워서 refractive index가 4인 Ge의 무반사 코팅으로 적합하고, window의 기계적 특성도 크게 향상시킬 수 있기 때문이다. 이 분야의 연구는 Franhofer Institute, Lawrence Berkeley Lab., David Sar-noff Research Center, Univ. of Nebraska 등에서 활발하다.

본 재료는 광학 혹은 기계부품의 내마모 보호코팅으로의 응용이 활발한 반면 전자분야에서의 응용연구는 상대적으로 미약하다. 이 이유로는 앞절에서 살펴본 바와 같이 doping의 효과가 현저하게 나타나지 않고, 구조가 잘 밝혀져 있지 않기 때문인 것으로 생각된다. 전자 분야에서의 응용으로는 nanolithographic resist의 mask 재료나⁹⁰⁾ MIS (Metal-insulator-semiconductor) device의 insulating gate로의 응용 정도를 들 수 있다¹¹¹⁾.

참고 문헌

1. F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong and R. H. Wenhof : Nature, **176** (1955) 51
2. S. Aisenberg and R. Chabot : J. Appl. Phys., **42** (1971) 2953
3. E. G. Spencer, P. H. Schmidt, D. C. Joy and F. J. Samsalone : Appl. Phys. Lett., **29** (1976) 118
4. C. Weissmantel, K. Bewilogua, C. Schürer, K. Breuer and H. Zscheile : Thin Solid Films, **81** (1979) L1
5. K. Bewilogua, D. Dietrich, L. Pagel, C. Schürer and C. Weissmantel : Surf. Sci., **86** (1979) 308
6. T. Mori and Y. Namba : J. Appl. Phys., **55** (1984) 3276
7. L. Holland and S. M. Ohja : Thin Solid Films, **58** (1979) 109
8. A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt and P. Koidl : J. Appl. Phys., **54** (1983) 4590
9. D. Nir, R. Kalish and G. Lewin : Thin Solid Films, **117** (1984) 125
10. G. J. Vadentop, M. Kawasaki, K. Kobayashi and G. A. Somorjai : J. Vac. Sci. Technol., **A9** (1991) 1157
11. F. S. Pool and Y. H. Shing : J. Appl. Phys., **68** (1990) 62
12. B. A. Banks and S. K. Rutledge : J. Vac. Sci. Technol., **21** (1982) 807
13. M. Kitabatake and K. Wasa : J. Appl. Phys., **58** (1985) 1693
14. N. Savvides : J. Appl. Phys., **59** (1986) 4133
15. C. B. Collins, F. Davanloo, E. M. Juengerman, W. R. Osborn and D. R. Jander : Appl. Phys. Lett., **54** (1989) 216
16. 백영준, 은광용 : 대한금속학회회보, **2** (1989) 149
17. 백영준, 은광용 : 대한금속학회회보, **2** (1989) 263
18. C. Weissmantel, H. J. Erler and G. Reisse : Surf. Sci., **86** (1979) 207
19. L-P. Andersson : Thin Solid Films, **86** (1981) 193
20. J. C. Angus, P. Koidl and S. Dornitz : Plasma Deposited Thin Films, J. Mort and F. Jansen (Eds.), CRC Press, Boca Raton, FL. (1986) 89
21. J. C. Angus, Y. Wang and M. Sunkara : Ann. Rev. Mat. Sci., **21** (1991) 48
22. H. Tsai and D. B. Bogy : J. Vac. Sci. Technol., **A5** (1987) 3287
23. P. R. Chalker : Presented at NATO Advanced Study Institute into Diamond and Diamond-like Films, Pascoli, Italy (1990)
24. C. V. Deshpandey and R. F. Bunshah : J. Vac. Sci. Technol., **A7** (1989) 2294
25. Materials Science Forum, **52 & 53**, Properties and Characterization of Amorphous Carbon Films, J. J. Pouch and S. A. Alterovitz (Eds.), Trans Tech Publ., Aedermannsdorf, Switzerland (1990)
26. D. R. Mckenzie, D. Muller, B. A. Pailthorpe, Z. H. Wang, E. Kravtchinskaia, D. Segal, P. B. Lukins, P. D. Swift, P. J. Martin, G. Amaratunga, P. H. Gaskell and A. Saeed : Diamond and Related Materials, **1** (1991) 51
27. A. M. Jones, C. J. Bedell, G. Dearnaley, C. Johnston and J. M. Owens : Diamond and Related Materials, **1** (1992) 416
28. T. Miyazawa, S. Misawa, S. Yoshida and S. Gonda : J. Appl. Phys., **55** (1984) 188
29. S. Hoshino, K. Fujii, N. Shohata, H. Yamaguchi, Y. Tsukamoto and M. Tanagisawa : J. Appl. Phys., **65** (1989) 1918
30. X. M. Wu, C. S. Ares Fang, G. R. Yang, I. Hill and T.-M. Lu : J. Vac. Sci. Technol., **A9** (1991) 2986
31. Y. Catherine and P. Couderc : Thin Solid Films, **144** (1986) 265
32. A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt and P. Koidl : J. Appl. Phys., **54** (1983) 4590
33. M. Matsuoka and K. Ono : J. Vac. Sci. Technol., **A6** (1988) 25

34. F. Jansen, M. Machonkin, S. Kaplan and S. Hark : J. Vac. Sci. Technol., **A3** (1985) 605
35. M. Watanabe, K. Kawakami, Y. Morikawa, M. Tanaka, M. Hayashi and M. Haba : 粉體 および 粉末冶金, **34** (1987) 49
36. S. Scaglione and G. Emiliani : J. Vac. Sci. Technol., **A7** (1989) 2303
37. F. Davanloo, E. M. Juengerman, D. R. Jander, T. J. Lee and C. B. Collins : J. Appl. Phys., **67** (1990) 2081
38. F. Davanloo, T. J. Lee, D. R. Jander, H. Park, J. H. You and C. B. Collins : J. Appl. Phys., **71** (1992) 1446
39. K.-R. Lee, Y.-J. Baik and K. Y. Eun : Submitted to Diamond and Related Materials.
40. T. Mori and Y. Namba : J. Vac. Sci. Technol., **A1** (1983) 23
41. J. Wagner, Ch. Wild, F. Pohl and P. Koidl : Appl. Phys. Lett., **48** (1986) 106
42. F. Seitz and J. S. Koehler : Progress in Solid State Physics, **2** (1957) 30
43. C. Weissmantel, K. Bewilogua, D. Dietrich, H.-J. Erler, H.-J. Hinneberg, S. Klose, W. Nowick and G. Reisse : Thin Solid Films, **72** (1980) 19
44. C. Weissmantel : Thin Solid Films, **92** (1982) 55
45. Y. Namba and T. Mori : J. Vac. Sci. Technol., **A3** (1984) 319
46. S. Aisenberg and F. M. Komock : Materials Science Forum, **52 & 53** (1989) 1
47. D. R. Mckenzie, D. Muller and B. A. Pailthorpe : Phys. Rev. Lett., **67** (1991) 773
48. D. R. Mckenzie : presented at Diamond '93, Albufeira, Portugal (1993)
49. J. Baglin : *Handbook of Ion Beam Processing Technology*, J. J. Cuomo, S. M. Rossnagel and H. R. Kaufman (Eds.), Noyes Publ. Park Ridge, NJ. (1989) 279
50. R. W. Collins : Appl. Phys. Lett., **52** (1988) 2025
51. S. R. Kasi, H. Kang and J. W. Rabalais : Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 75 : J. Chem. Phys. **88** (1988) 5914
52. A. Grill, B. S. Meyerson, V. V. Patel, J. A. Reimer and M. A. Petrich : J. Appl. Phys., **61** (1987) 2874
53. D. Ugolini, J. Eitle, P. Oelhafen and M. Wittmer : Appl. Phys., **A48** (1989) 39
54. P. Sander, U. Kaiser, M. Altebockwinkel, L. Wiedmann, A. Benninghoven, R. E. Sah and P. Koidl : J. Vac. Sci. Technol., **A5** (1987) 1470
55. M. Ramsteiner, J. Wagner, Ch. Wild and P. Koidl : Solid State Comm., **67** (1988) 15
56. N. Novikov, V. Gorokhovskiy and B. Uryukov : Surf. Coatings Technol., **47** (1991) 770
57. A. Grill, B. Meyerson and V. Patel : J. Mater. Res., **3** (1988) 214
58. *Binary Alloy Phase Diagrams*, T. B. Massalski (Ed.), ASM, Metals Park (1986)
59. P. Koidl, C. Wild, R. Locher and R. E. Sah : *Diamond and Diamond-like Films and Coatings*, R. E. Clausing et al. (Eds.), Plenum Press, N. Y. (1991) 243
60. J. Wagner, Ch. Wild, F. Pohl and P. Koidl : Appl. Phys. Lett., **48** (1986) 106
61. P. Koidl, Ch. Wild, B. Dischler, J. Wagner and M. Ramsteiner : Materials Science Forum, **52 & 53** (1989) 41
62. Ch. Wild and P. Koidl : Appl. Phys. Lett., **51** (1987) 1506
63. B. Dischler, A. Bubenzler and P. Koidl : Appl. Phys. Lett., **42** (1983) 636
64. S. Kaplan, F. Jansen and M. Machonkin : Appl. Phys. Lett., **47** (1985) 750
65. J. C. Angus, J. E. Stultz, P. L. Shiller, J. R. MacDonald, M. J. Mirtich and S. Domitz : Thin Solid Films, **118** (1984) 311
66. A. R. Nyaiesh and W. B. Nowak : J. Vac. Sci. Technol., **A1** (1983) 308
67. J. R. Reimer, R. W. Vaughan, J. C. Knights and R. A. Lujan : J. Vac. Sci. Technol., **19** (1981) 53
68. J. C. Angus and F. Jansen, J. Vac. Sci. Technol., **A6** (1988) 1788
69. M. A. Tamor and C. H. Wu : J. Appl. Phys., **67** (1990) 1007
70. F. W. Smith : J. Appl. Phys., **55** (1984) 764
71. J. Robertson : Advances in Physics, **35** (1986) 317
72. J. Robertson and E. P. O'Reilly : Phys. Rev., **B35** (1987) 2946

73. M. Ramsteiner and J. Wagner : Appl. Phys. Lett., **51** (1987) 1355
74. M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani and T. A. Akamatsu : J. Appl. Phys., **64** (1988) 6464
75. K. Enke : Thin Solid Films, **80** (1981) 227
76. J. W. Zou, K. Schmidt, K. Reichelt and B. Dischler : J. Appl. Phys., **67** (1990) 487
77. C. Weissmantel, K. Bewilogua, K. Breuer, D. Dietrich, U. Ebersbach, H.-J. Erler, B. Rau and G. Reisse : Thin Solid Films, **96** (1982) 31
78. H. Windischmann : J. Vac. Sci. Technol., **A9** (1991) 2431
79. F. M. d'Heurle : Metall. Trans., **1** (1970) 725
80. R. W. Hoffman : *Physics of Thin Films*, G. Haas and R. Thun (Eds.), Vol. 3, Academic, N. Y. (1966) 211
81. C. Weissmantel, C. Schurer, F. Frohlich, P. Grau and H. Lehmann : Thin Solid Films, **61** (1979) L5
82. J. Zelez : J. Vac. Sci. Technol., **A1** (1983) 305
83. D. F. Franceschini, C. A. Achete and F. L. Freire, Jr. : Appl. Phys. Lett., **60** (1990) 3229
84. D. B. Kerwin, I. L. Spain, R. S. Robinson, B. Daudin, M. Dubus and J. Fontenille : Thin Solid Films, **148** (1987) 311
85. D. Nir : J. Vac. Sci. Technol., **A4** (1986) 2954
86. K.-R. Lee, Y.-J. Baik and K. Y. Eun : *MRS Proceedings in press* (1993)
87. K. L. Chopra : *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill, N. Y. (1969) 311
88. C. Weissmantel, G. Reisse, H.-J. Erler, F. Henny, K. Bewilogua, U. Ebersbach and C. Schurer : Thin Solid Films, **63** (1979) 315
89. D. Nir : Thin Solid Films, **112** (1984) 41
90. M. David, R. Padiyath and S. V. Babu : AICHE J., **37** (1991) 367
91. K.-R. Lee, Y.-J. Baik and K. Y. Eun : *Diamond and Related Materials*, **2** (1993) 218
92. N. Matuda, S. Baba and A. Kinbara : Thin Solid Films, **81** (1981) 301
93. G. Gille and B. Rau : Thin Solid Films, **120** (1984) 109
94. J. W. Hutchinson, M. D. Thouless and E. G. Liniger : Acta Metall., **40** (1992) 295
95. K.-R. Lee : unpublished work.
96. K. Oguri and T. Arai : J. Mater. Res., **7** (1992) 1313
97. B. Meyerson and f. W. Smith : J. Non-cryst. Solids, **35-36** (1980) 435
98. D. A. Anderson : Philos. Mag., **35** (1977) 17
99. Z. Has, S. Mitura, M. Clapa and J. Szmids : Thin Solid Films, **136** (1986) 161
100. D. I. Jones and A. D. Stewart : Philos. Mag., **B46** (1982) 423
101. I. Watanabe, S. Hasegawa and Y. Kurata : Jpn. J. Appl. Phys., **21** (1982) 856
102. T. J. Moravec and J. C. Lee : J. Vac. Sci. Technol., **20** (1982) 338
103. C. J. Robinson, R. N. Payne and A. E. Bell : J. Appl. Phys., **64** (1988) 4646
104. V. Yu. Armejev, A. H. Arslanbekov, N. I. Chapliev, V. I. Konov, V. G. Ralchenko and V. E. Strel'nitsky : *Applications of Diamond and Related Materials*, Y. Tzeng, M. Yoshikawa, M. Murakawa and A. Feldman (Eds.), Elsevier, B. V. (1991) 799 : 이 밖에도 다이아몬드 상 카본필름의 응용에 관한 많은 연구결과가 수록되어 있음.
105. H. Nakaue, T. Mitani, H. Kurokawa, Y. Yonezawa and H. Yoshio : Thin Solid Films, **212** (1992) 240
106. C. J. Russell : *CVD Diamond and Related Materials vol 1. Technology, Application, and Market Scenarios, 1993-2020*, Decision Resources, Inc., Waltham, M. A. (1993)
107. H. Nakaue, T. Mitani and H. Kurokawa : *Diamond Films and Technology*, **3** (1993) 45
108. *Techmonitoring, Diamond Thin Films*, SPI Int. (1993) March
109. 藤森直治 : *New Diamond*, **3** (1989) 20
110. M. J. Allen, F. C. Law, N. Rushton : *presented at Diamond '93*, Albufeira, Portugal (1993)
111. V. I. Polyakov, P. I. Perov, M. G. Ermakov, O. N. Ermakova, V. M. Elinson and V. V. Sleptsov : Thin Solid Films, **212** (1992) 226