

DLC/Diamond 박막의 원자력분야 응용을 위한 기본연구

박광준, 전용범, 서중석, 박성원

한국원자력연구소

305-353 대전광역시 유성구 덕진동 150

진억읍

아주대학교

442-749 경기도 수원시 팔달구 원천동 산5번지

요 약

최근들어 그 활용도가 점점 증대되고 있는 DLC(Diamond-like Carbon) /Diamond 박막(thin film)의 합성기술을 개발하여 원자력분야에 응용하고자 시도하였다. 이를 위하여 13.56 MHz의 고주파(RF: radio-frequency)를 사용하는 플라즈마 화학증착(PECVD: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 장치를 직접 제작하여 탄소함유(CH₄, CO₂...등) 기체로부터 기본적인 DLC 박막증착시험을 수행하였다. 실험은 진공증착기(vacuum chamber)내의 압력(pressure), 탄소함유 기체의 조성비, 그리고 바이어스전압(negative self-bias voltage)등을 변화시키면서 수행하였다. 증착속도(deposition rate)는 증착층의 두께를 알파스텝(α -step)으로 측정하여 결정하였으며, 이로부터 증착속도가 압력 및 바이어스 전압의 증가에 따라 증가함을 알 수 있었다. 또한 바이어스 전압 300V 이상에서 CO₂량 증가가 증착속도를 촉진시킨다는 사실도 확인하였다. 그리고 EPMA(electron probe micro-analyser) 및 Raman 스펙트럼분석을 통하여 증착층의 구조가 DLC임을 확인하였다.

1. 서론

어떤 재료에 성분이 다른 원소를 얇게 코팅하면, 그 재료의 물리·화학 및 기계적 성질이 원래의 재료가 가지고 있던 그 성질과 판이하게 다른 성질을 갖게된다. 이러한 코팅은 부식방지, 내마모, 내방사성, 높은 전기절연성, 화학적 불활성, 고강도등 재료의 사용 목적 및 용도에 따라 달라질 것이다.

1970년대초에 S.Aisenberg와 R.Chabot[1]가 이온빔(ion beam)증착기술을 사용해서 매우 단단한 상(phase)의 탄소성장을 보고하면서부터 DLC (diamond-like carbon) 또는 a-C:H(amorphous hydrogenated hard carbon) 박막(film)에 대한 연구가 본격적으로 시작되었다. 가시광선(visible light) 및 적외선(infra red)의 투과성, 화학적 불활성 그리고 높은 경도를 갖는 독특한 물리·화학적 특성으로 인하여 DLC에 대한 관심은

지금까지 꾸준히 증대되어왔다. DLC 박막을 합성하기 위하여 RF 및 dc(direct current) 플라즈마 여기(plasma excitation)방법과 이온빔(ion beam)방법등이 활용되었으며, 이들 방법으로 형성된 DLC 박막은 다이나몬드와는 상이한 구조를 갖고 있으면서도 다이아몬드와 유사한 광학적·기계적 성질(optical and mechanical properties)을 갖는다는 것이 밝혀졌다. 즉, TEM(transmission electron microscopy)과 중성자 회절(neutron diffraction)법을 이용한 분석을 통해 이러한 막이 DLC 라는 것이 밝혀졌고, 따라서 이러한 막을 i-C(hard insulating carbon), a-C:H(amorphous hydrogenated hard carbon), DLC(diamond-like carbon), hard carbon 등으로 명명하게 되었다.

다이아몬드는 높은 열전도도(thermal conductivity), 큰 전기저항(resistivity), 높은 강도 그리고 화학적 불활성(chemical stability)등으로 인해 매력적인 재료이다. 다이아몬드의 이러한 독특한 성질은 내마모성부분 응용(tribological application) 이외에 전자패키징(electronic packaging), 부동태화(passivation), 열발산체(thermal heat sink)등에 있어 탁월한 재료적 특성을 갖게 한다. 전자기 스펙트럼(electromagnetic spectrum)의 적외선 범위에서 다이아몬드의 우수한 투광성은 적외선광학(infrared optics)과 레이더돔(radar-dome: 항공기의 외부 레이더 안테나용의 플라스틱 덮개)을 위한 보호막으로서 다이아몬드의 활용범위가 넓음을 암시한다.

이에 대해 DLC는 이와 같은 다이아몬드의 특성을 고루 갖추고 있으면서 그 합성온도가 다이아몬드에 비해 현저히 낮고, 그 물리·화학적 특성도 합성조건을 변화시켜 줌으로서 조절할 수 있으며, 또한 다이아몬드의 합성에 비해 보다 더 넓은 면적을 갖는 균일하고 평활한 박막의 합성을 가능케한다. 이와같은 장점이 있음에도 불구하고, a-C:H의 활용이 제한되어 있는 이유는 열적인 불안정성과 내부 압축응력에 의한 접착력의 저하 때문인 것으로 알려져 있으며, 이러한 문제점을 해결하는 것이 앞으로의 연구과제이다.

오늘날 생산되고 있는 다이아몬드 박막은 결정다이아몬드 또는 비정질 DLC로 되어 있으며, 그들은 독특한 구조적, 광학적, 기계적 및 전자적인 특성을 갖는다. DLC는 적외선 항반사 코팅(antireflection coatings)으로 사용함에 있어 이상적인 굴절을 2를 갖는다. 더욱이 자외선 및 적외선의 투광성을 가진 DLC 박막의 우수한 화학적, 환경적 안정성은 IR(infrared) 및 UV(ultraviolet) 광학을 위한 보호 코팅재로서 우수한 특성을 갖는다.

본 연구에서는 그 활용도가 점점 증대되고 있는 DLC 합성을 시도하였다. 이를 위하여 기본적인 DLC 증착 메카니즘을 조사하였으며, 구조가 비교적 간단하며, 넓은 기판면적에 균일하게 증착되고, 그리고 합성온도가 낮은 RF 커패시티브형(capacitive type) 진공증착기(vacuum chamber)를 직접 설계·제작하여 DLC 박막증착을 위한 플라즈마 CVD 시스템을 구축하였다.

2. 시험장치

2.1. 증착장치 제작

본 연구에 사용된 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 시스템은 그림1에서와 같이 진공반응기(reactor), RF 플라즈마 발생기(plasma generator), 진공펌프, 기체실린더(gas cylinders), 기체혼합기(gas mixer), 유량조절기(mass flow controller), 압력측정장치등으로 구성되어 있다.

진공반응기는 불수강(stainless steel) 재질로서 높이 315mm, 내경 315mm, 두께 5mm의 몸체부분과 직경

370mm, 두께 17mm의 뚜껑부분으로 구성되어 있다. 몸체부분에는 6개의 구멍이 90° 및 45° 간격으로 뚫려 있는데 2개는 사용기체 유입 및 배출구이며, 1개는 관측구(view port) 및 시료 반입·반출구이다. 나머지 3개는 예비용이다. 2개의 뚜껑부분중 상부 뚜껑부분은 전극봉 삽입구, N₂ 기체 유입구 및 진공측정기(vacuum gauge) 탐촉자 연결구가 있으며, 하부 뚜껑부분은 전극봉 삽입구만이 뚫려 있다. 뚜껑과 전극봉 사이의 전기절연은 전원피드스루(power feedthrough)를 사용하여 해결하였으며, 모든 부품의 연결 부분은 고무 "O" 링(ring) 및 구리 가스켓(copper gaskets)을 사용하여 진공누설을 방지하도록 하였다. 진공펌프(vacuum pump)는 회전식 진공펌프(rotary pump)를 사용하였으며, 본 시스템에서의 배출 능력은 ~ 10⁻³ torr이었다. 기체 실린더는 CH₄, CO₂, N₂ 기체등 3개를 사용하고 있는데 CH₄와 CO₂는 DLC 증착용 기체이고, N₂ 기체는 증착시료 배출시 진공반응로의 진공제거용이다. 진공반응로와 기체실린더 사이에는 기체 혼합기(gas mixer)를 설치하여 이곳에서 CH₄와 CO₂ 기체가 혼합된다. 또한 CH₄와 CO₂ 기체의 유입 속도는 유량계(mass flow meter)로 조절된다.

RF 플라즈마 발생기(plasma generator)는 13.56MHz의 주파수를 발생시키며, 최대 출력은 600W이다. 진공반응기의 전극봉과 RF 발생기와와의 연결은 중간에 RF 매칭유닛(matching unit)를 통하여 이루어지며, RF 발생기와 매칭유닛 사이에 RF 전력기(power meter)가 부착된다.

압력측정 기기로서는 피라니 게이지(pirani gauge)를 사용하며, 이 게이지의 최대 측정 가능 진공범위는 10⁻⁴ torr이다.

2.2. 실험

2.2.1. DLC 증착

DLC 증착에 사용된 기판은 Si(100) 단결정이다. 반응기체유동속도는 25 sccm, 최대 바이어스 전압은 400V이었다. 그리고 증착시스템 압력은 50~150 mtorr까지 변화시키면서 증착실험을 수행하였다. 증착시간은 최단 10분에서 최장 3시간까지 소요되었다.

DLC 증착은 증착시스템의 압력과 바이어스 전압을 어느 특정한 값으로 고정시켜 놓고, CH₄ + CO₂에서 CO₂를 0~35% 까지 변화시키면서 수행하였다. 이것은 CO₂ 첨가가 DLC 증착속도와 구조에 어떠한 영향을 미치는가를 관찰하기 위해서 이루어 졌다.

위에서와 비슷한 방법으로 DLC 증착은 증착시스템의 압력과 CH₄/CO₂ 단량체의 조성을 어느 특정한 값에 고정시켜 바이어스 전압을 100~400V 까지 100V씩 변화시켜가면서 수행하였다.

2.2.2. 증착층의 두께측정

실리콘 기판상에 증착된 DLC층의 두께는 알파스텝(α -step, 모델: alpha-step 100)을 이용하여 측정하였다. 측정자료는 정확한 결과를 얻기 위하여 각각의 증착시료에 대하여 3번 측정후, 측정오차 10% 이내의 측정값만을 선정하여 사용하였다. 따라서 3번 측정된 결과가 모두 10% 이상의 오차를 갖는 시료는 다시 증착하여 두께를 측정하는 엄격한 과정을 밟았다.

3. 결과 및 고찰

합성된 DLC 증착층은 두께측정, 증착변수의 변화에 따른 증착속도 계산, 물성분석 등을 통하여 그 특성이 밝혀졌다.

3.1. 증착조건에 따른 증착층두께 측정결과

알파스텝(α -step)으로 측정한 DLC 증착층의 두께는 시스템 압력, CH₄와 CO₂의 조성비, 바이어스 전압등 모든 증착조건에서 시간경과에 따라 직선적으로 증가하였다. 본 DLC 증착실험에서는 모든 증착조건에서 얻은 많은 량의 자료가 수집되었는데, 증착층에 대한 알파스텝 두께측정값과 사용된 증착시간으로부터 증착속도(deposition rate)값을 얻었다. 이러한 값들은 압력변화, CO₂조성변화 및 바이어스전압 변화에 따른 증착속도를 평가하는 기본자료가 된다.

3.2. 증착변수의 변화에 따른 증착속도

3.2.1. CO₂ 조성변화 효과

그림2는 CH₄에 CO₂를 첨가하여 조성을 변화시켰을 때, 실리콘 기판상에 증착되는 DLC의 증착속도변화를 보여준다. 이는 증착기체중에 CO₂의 함량증가에 따라 CH₄의 함량이 상대적으로 줄어 그에 따른 DLC의 증착속도도 줄어드는 것으로 해석된다. 그러나 CO₂의 첨가효과를 보기 위하여 혼합기체중에 CH₄의 분율(fraction)을 고려한 순증착속도(net CH₄ deposition rate)로 환산하여 보면 그림3과 같은 결과를 나타내는 것을 알 수 있다. 200V 이하의 바이어스 전압에서는 증착속도가 순수한 CH₄만 존재할 때에 비해서 CO₂ 첨가시 더 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 CO₂량 증가에 따라 상대적으로 CH₄량이 줄어들었고, 이러한 플라즈마 바이어스 전압에서 CO₂로부터 어떠한 활성화화종도 생성되지 않고, 플라즈마내의 전자가 CH₄와 충돌해서 활성화화종을 생성하는데 소모될 뿐만 아니라 CO₂와 충돌하는데도 소모되기 때문인것 같다. 반면에 300V~400V의 바이어스 전압에서는 CO₂ 첨가로 순증착속도가 순수한 CH₄만 존재할때에 비해서 상대적으로 증가되었다. 이러한 현상이 일어나는 이유는 CH₄와 CO₂에 대한 이온화에너지(ionization potential)와 결합분리에너지(bond dissociation energy)[2]로 설명할 수 있다고 생각된다. 즉, 200V 이하의 바이어스전압에서 순증착속도가 CO₂첨가로 감소하는 원인은 CH₄의 이온화에너지와 결합분리에너지가 CO₂에 해당하는 에너지 보다 낮기 때문에 증착에 필요한 활성화화종의 생성은 주로 CH₄의 량에 의존한다고 생각된다. 300V 이상의 바이어스 전압에서는 순증착속도가 CO₂량 증가에 따라 증가하는데, 이것은 이 전압조건에서 플라즈마내에서 CO₂가 이온화되거나 결합이 분리되어 래디칼(radical)을 형성하는데 필요한 에너지를 공급받는다고 생각된다. 특히 400V에서는 순증착속도가 순수 CH₄의 경우 보다 높아지는데, 이것은 CO₂ → O=CO로 그리고 CO결합에서 C와 O를 분리시키는데 300V에 해당하는 에너지보다 더 많은 분리에너지가 필요로 하기 때문인 것으로 보인다.

3.2.2. 압력효과

그림4는, 증착압력이 50 mtorr에서 150 mtorr까지 50 mtorr씩 증가할 때, DLC 증착속도가 바이어스전압 200V인 경우 115 A/min에서 230 A/min까지 그리고 300V인 경우 160 A/min에서 350 A/min까지 선형적으로 증가함을 보여준다. 이것은 진공반응장치내의 압력이 증가할수록 단량체의 농도가 커지기 때문이며, 압력과 유동량의 관계식에서 단량체 유동량이 압력에 비례함을 잘 반영해 주고 있다. 따라서 압력이 증가하면 플라즈마내로 유입되는 단량체의 량이 많아지고, 결과적으로 활성화화종이 많이 발생되어 이러한 활성화화종의 증가는 DLC 층의 두께증가로 이어지게 된다. 동일 압력에 있어서는 바이어스 전압이 높을 때 증착속도가 큼을 알 수 있다.

3.2.3. 바이어스 전압(negative self-bias voltage) 효과

진공시스템의 플라즈마내에서 바이어스 전압 V_B는 2절에서도 언급한 바와같이 플라즈마가 발

생되는 부분의 기하학적인 구조, 즉 플라즈마 구역의 면적과 그 길이, 전극과 플라즈마 기둥 사이의 어두운 부분인 sheath의 면적과 그의 두께, 그리고 플라즈마 전자 전도도, RF주파수, 출력, 유전상수 등과 관련된다. 여러 증착변수중 바이어스 전압은 DLC의 물리·화학적 특성변화에 가장 큰 영향을 미치는 변수로 알려져 있다. 그림5는 바이어스 전압을 100V~400V 까지 100V 간격으로 변화시켰을때 DLC의 증착속도 결과를 보여준다. 그림에서 보는바와 같이 대체적으로 바이어스 전압 증가에 따라 증착속도가 증가함을 알 수 있다. 이는 플라즈마내 전자의 에너지가 V_B 의 증가에 따라 증가하여 단량체인 CH_4 와 CO_2 의 이온화와 분리(dissociation)를 촉진시켰기 때문이라 생각된다. 동일한 바이어스 전압에서도 단량체로 순수한 CH_4 만을 사용하였을때의 증착속도가 CO_2 를 첨가하였을때에 비해서 더 높은 것으로 나타났다. 이러한 것은 CH_4 의 이온화 에너지와 결합분리 에너지가 CO_2 에 비해 낮기 때문에 상대적으로 낮은 에너지에서 활성화화종을 많이 생성하였기 때문일 것이다. 또한 CO_2 의 조성비가 증가하면 증가할수록 증착속도가 점점 감소하는 경향을 보여주는데, 이것은 CO_2 의 첨가에 따른 활성화화종의 감소와 CO_2 조성변화효과에서 설명한 바와 같이 이온화 에너지와 결합분리에너지로 설명할 수 있다.

3.3. 증착층에 대한 DLC 성질 규명

3.3.1. EPMA 분석

실리콘 기판상에 형성된 증착층(deposition film)의 성분을 밝혀내기 위해 EPMA(electron probe micro-analyser)분석을 시도하여 그림6a와 같은 분석결과를 얻었다. 여기에서 Si, C, Au에 해당하는 피이크(peak)가 관측되었으며, 증착층이 C를 함유하고 있다는 사실을 확인할 수 있다. Au가 검출된 것은 증착시편을 EPMA분석용 진공용기(vacuum chamber)내에 넣기 전에 금 코팅으로 인한 것이며, 제일 큰 피이크를 보이고 있는 Si는 본 실험에서 DLC 증착기판으로 Si를 사용하였기 때문으로 그 피이크의 진폭이 크게 나타난 것은 증착층의 두께에 비해 Si 기판의 두께가 월등히 두껍기 때문이다. 그림6b는 Si 기판에 대한 C 함유 여부를 조사하기 위한 EPMA분석결과로서, C에 해당하는 피이크는 관측되지 않고 단지 Si와 Au 원소에 해당하는 피이크만 관측됨을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 Si기판내에는 C가 전혀 포함되지 않았음을 확인할 수 있었다.

3.3.2. 라만 분광분석(Raman spectroscopy)

그림7은 CH_4+CO_2 혼합기체를 사용하여 플라즈마 화학증착법에서 만든 증착층에 대한 Raman스펙트럼을 보여주고 있다. 그림에서 보는바와 같이 $1530cm^{-1}$ 에서의 흑연 피이크(peak)와 $1300\sim 1350\ cm^{-1}$ 에서 무딘 다이아몬드 피이크가 관찰되었는데, 이는 전형적인 a-c:H 박막의 Raman 스펙트럼의 양상을 보여주고 있다. 이 스펙트럼의 일반적인 모양은 다른 연구자들[3-7]이 얻은 스펙트럼과 비슷하지만 흑연과 다이아몬드에 해당하는 파수(wave number)의 범위에서 약간의 차이가 있음을 알 수 있다. 다이아몬드에 해당하는 피이크(peak)가 무딘것은 다이아몬드에 대한 라만 확산단면적(Raman diffusion cross-section: $9.1 \times 10^{-7} cm^{-1} sr^{-1}$)이 흑연(graphite)의 라만 확산단면적($5 \times 10^{-5} cm^{-1} sr^{-1}$)[8]에 비해서 작아 다이아몬드 피이크를 형성하기 어렵기 때문이다. 각각의 피이크면적에 해당하는 강도(intensity)값과 이러한 확산단면적을 고려하면 실제 증착박막에 존재하는 SP^3 -결합 다이아몬드량이 SP^2 -결합 흑연의 량보다 대략적으로 10배 정도 더 많이 있는 것으로 계산된다. 따라서 이것은 SP^3 -결합 다이아몬드량이 많은 DLC(diamondlike carbon) 또는 a-C:H(amorphous hydrogenated hard carbon) 박막임을 확인해 주는 결과이다.

4. 결론

DLC 박막을 RF 플라즈마 화학증착법을 이용하여 CH_4 와 CO_2 기체로부터 합성하였다. 증착변수로는 시스템 압력, CH_4 와 CO_2 의 조성비, 바이어스전압(self-bias voltage)등이 사용되었다. 알파스텝(α -step)을 이용한 두께측정 결과로부터 증착속도를 결정하였으며, DLC의 조성 및 조직분석을 위하여 EPMA(electron probe micro-analyse) 분석과 Raman 스펙트럼 분석을 수행하였다. 이러한 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다;

- 증착시간의 경과에 따라 박막의 증착속도는 직선적으로 증가한다.
- 시스템 압력의 제곱근값이 증가할수록 박막의 증착속도는 증가한다.
- 실험범위 내에서 바이어스 전압이 증가함에 따라 증착속도가 증가하는 현상을 나타낸다.
- 바이어스 전압 300V 이상에서, CO_2 조성 증가가 a-C:H박막의 순증착속도(net CH_4 deposition rate)를 증가시킨다는 사실을 확인하였다. 이러한 효과는 300V 이상의 바이어스 전압에서 전압증가에 따라 전자의 에너지가 높아져 CO_2 의 이온화에너지(ionization potential)가 결합분리에너지(bond dissociation energy)보다 상대적으로 커지고, 이에 따라 이온화와 분해(dissociation)가 활발하게 이루어져 반응성 화학종을 증가시켰기 때문이라 생각된다.
- EPMA(electron probe micro-analyser)분석과 Raman 스펙트럼분석을 통하여 Si기판 위의 증착층이 SP^3 -결합 다이아몬드(diamond)와 SP^2 -결합 흑연(graphite)으로 혼합되어 있는 DLC 박막임을 규명하였다.

참 고 문 헌

1. S.Aisenberg and R.Chabot, J. Appl. Phys., Vol.42, 2953(1971).
2. D.R.Lide, Hand Book of Chemistry and Physics, 71Ed. CRC Press, (1990).
3. K.E.Spear, Diamond-Ceramic Coating of the Future, J. Am. Ceram. Soc., Vol.72[2], 171-191(1989).
4. Hsiao-chu Tsai and D.B.Bogy, Characterization of Diamondlike Carbon Films and Their Application as Overcoats on Thin-Film Media for Magnetic Recording, J. Vac. Sci. Technol. Vol.A5(6), 3287-3312(1987).
5. M.Yoshikawa et al., Raman Spectra of Diamondlike Amorphous Carbon Films, J.Appl. Phys., Vol.64(11), 6464-6468(1988).
6. R.O.Dillon et al., Use of Raman Scattering to Investigate Disorder and Crystallite Formation in as-Deposited and Annealed Carbon Films, Physical Review B, 3482-3489(1984).
7. D.Beeman et al., Modeling Studies of Amorphous Carbon, Physical Review B, 870-875(1984).
8. N.Wada et al., J. Non-Cryst. Solids, Vol.35, 543(1980).

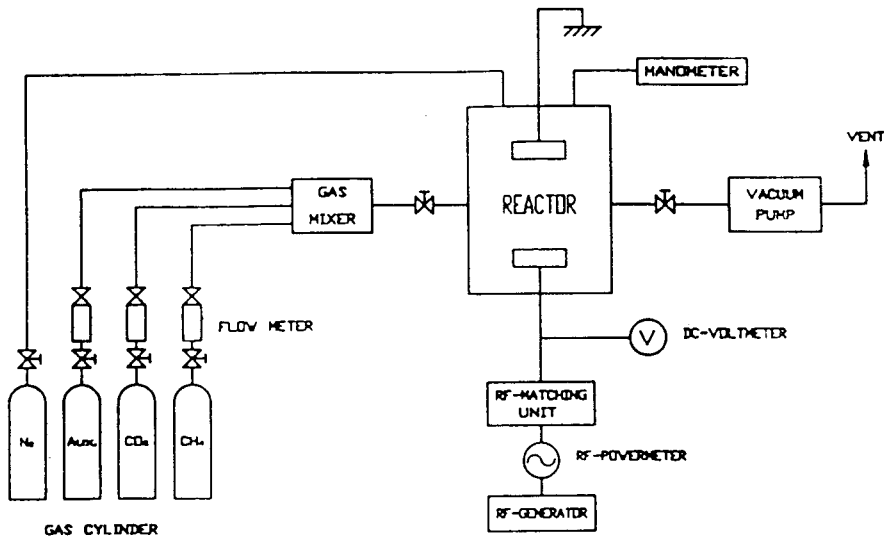


Fig.1. Schematic Diagram of PECVD Apparatus for Synthesis of Diamond-like Carbon Films.

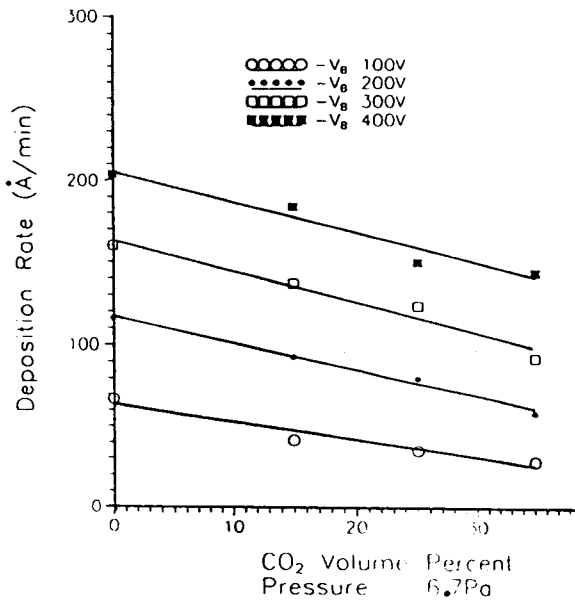


Fig.2. Deposition Rate vs. CO₂ Composition of CH₄+CO₂ Gas Mixture at the Self-Bias Voltage of 100V, 200V, 300V, and 400V.

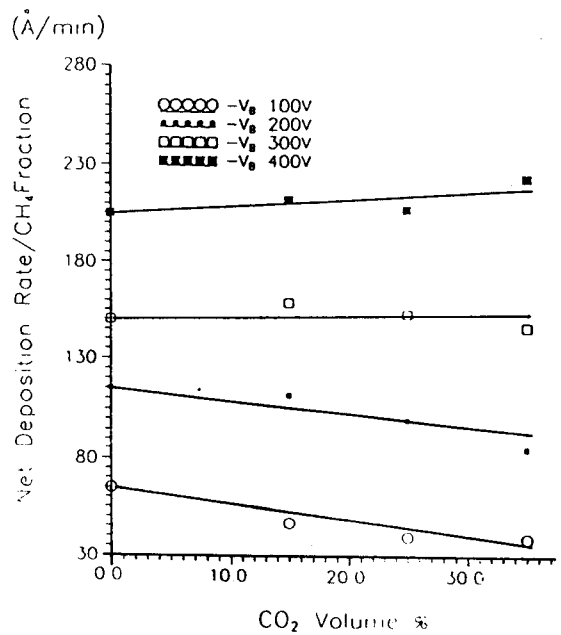


Fig.3. Net Deposition Rate Considering CH₄ Fraction vs. CO₂ Composition of CH₄+CO₂ Gas Mixture at the Pressure of 50 mtorr in the Self-Bias Voltage of 100V, 200V, 300V and 400V.

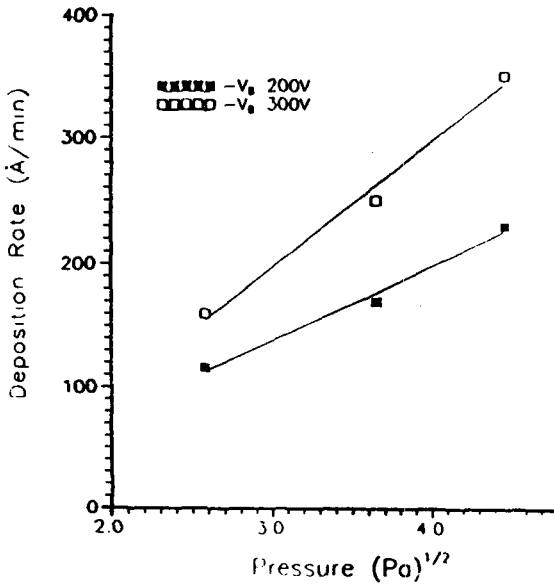


Fig.4. Deposition Rate vs. Square Root of Pressure at the Self-Bias Voltage of 200V and 300V.

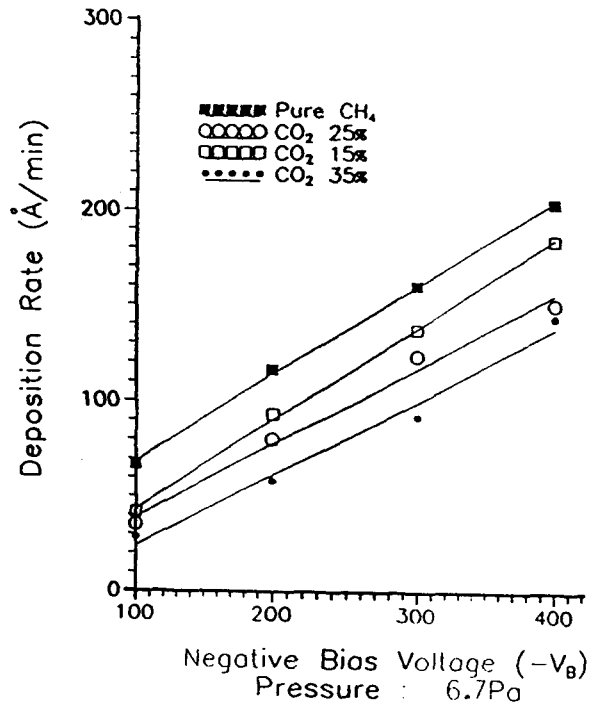


Fig.5. Deposition Rate of a-C:H Films as a Function of Self-Bias Voltage at the Pressure of 50mtorr in Various CO₂ Composition of 0%, 15%, 25% and 35%.

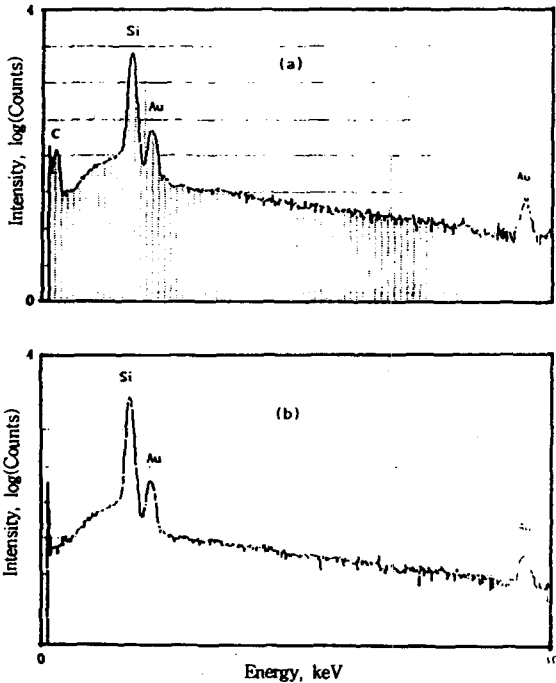


Fig.6. Spectra of Electron Probe Micro-Analyser for (a) DLC Film Deposited on Si Wafer and (b) Pure Si Wafer for 300 Second.

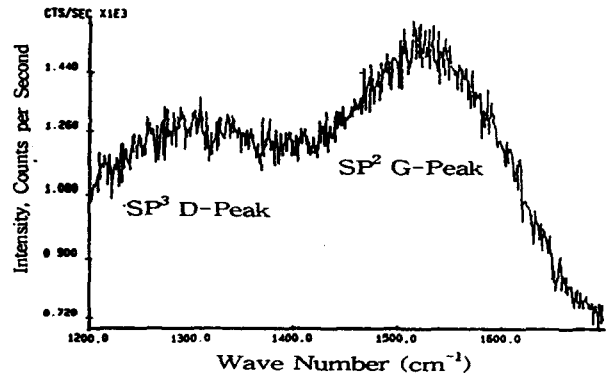


Fig.7. Raman Spectrum for a-C:H Film Deposited on Single Crystal Silicon.