

레이저 국소증착에 의한 탄소 미세 구조물 제조 및 분광분석

한 성 일*, 김 진 범*, J.Senthil Selvan**, 정 성 호**

Fabrication of micro carbon structures using laser-induced chemical vapor deposition and Raman spectroscopic analysis

S. I. Han*, J. B. Kim*, J. Senthil Selvan**, S. H. Jeong**

*광주과학기술원 기전공학과 대학원, **광주과학기술원 기전공학과

ABSTRACT

Characteristics of micro carbon structures fabricated with laser-induced chemical vapor deposition (LCVD) are investigated. An argon ion laser ($\lambda=514.5\text{nm}$) and ethylene gas were utilized as the energy source and precursor, respectively. The laser beam was focused onto a graphite substrate to produce carbon deposit through thermal decomposition of the precursor. Average growth rate of a carbon rod increased for increasing laser power and pressure. Micro carbon rods with good surface quality were obtained at near the threshold condition. Micro carbon rods with aspect ratio of about 100 and micro tubular structures were fabricated to demonstrate the possible application of this method to the fabrication of three-dimensional microstructures. Laser Raman spectroscopic analysis of the micro carbon structures revealed that the carbon rods are consisting of amorphous carbon.

Key words : LCVD, microfabrication, carbon structures

1. 서 론

급속히 발전하고 있는 센서 및 액츄에이터 등의 MEMS분야에서, 기존의 반도체 공정을 기반으로 한 미세 구조물 제작방법은 대량생산의 장점이 있으나, 2차원 중심의 증착과 식

각의 반복이 주요한 수단으로 사용되고 있다.^[1] 그러나, 높은 세장비(aspect ratio)를 갖는 구조물이나 투영체 형상 이외의 구조물 제작에는 많은 제약이 따르며, 이러한 제약을 극복하기 위한 방법들이 활발하게 연구되고 있다.^[2,3,4,5]

레이저 국소증착법(Laser-induced Chemical Vapor Deposition)은 미세 구조물을 제조하고자 하는 시편 표면에 레이저빔을 조사시켜 인접한 반응가스의 열분해를 유도함으로써 국지적으로 증착물이 형성되게 하며 증착을 통해 물질을 미세하게 더하여 나가면서 구조물을 형성시키는 방법이다.^[6] 이러한 방법을 이용하면 다양한 재료에 대해 복잡한 형상이나 높은 세장비의 미세 구조물을 용이하게 만들 수 있는 잇점이 있다.

본 연구에서는 열분해성 레이저 국소증착법을 이용하여 탄소 미세구조물 제조시 공정변수가 증착물의 성장속도와 지름, 그리고 표면상태에 미치는 영향을 조사하였으며, 이를 응용하여 높은 세장비의 탄소 미세막대와 원통형 구조물을 제조하였다. 또한, 레이저 라만 분광분석을 통하여 탄소 미세 구조물의 결정구조를 분석하였다.

장 514.5nm의 아르곤 이온 레이저(Coherent Innova 308C)가 에너지원으로써 사용되었으며, 직경 1.8mm의 레이저 빔을 약 9mm로 확대한 후 초점거리 200mm의 렌즈를 통하여 챔버 내 시편에 집속하였다. 집속된 빔의 직경은 칼날방법으로 측정된 결과 약 28 μ m이었다. 반응가스로는 에틸렌(C₂H₄)을 사용하였으며, 시편으로는 순도 99.8%, 두께 0.254mm의 그라파이트(graphite) 판재를 1cm×1cm의 크기로 잘라 에탄올과 아세톤으로 세척하여 사용하였다. 실험은 먼저 진공펌프를 이용하여 반응챔버 내의 공기를 제거한 후 에틸렌 가스를 원하는 압력까지 채우고, 밀폐한 상태에서 시편에 레이저 빔을 조사하여 증착을 유도하는 방식으로 실시하였다. 탄소 증착을 위한 에틸렌가스의 열분해 과정은 다음과 같다.



2. 실험방법

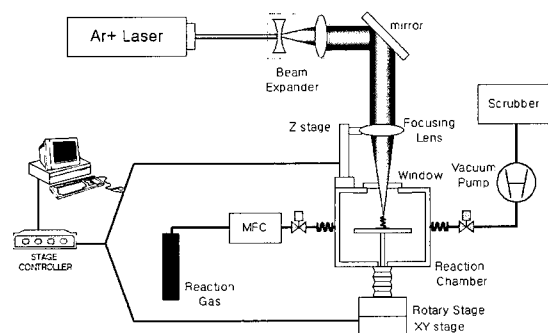


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

Fig.1은 실험장치의 개략도를 나타낸다. 실험장치는 크게 레이저 및 광학계, 반응챔버와 반응가스 조절부, 이송장치 및 제어부로 구성되어 있다. 본 실험에서는 최대출력 4W, 파

증착은 집속된 레이저 빔의 초점을 시편 표면에 고정시킨 상태에서 실험하는 고정초점방식과 시편의 표면을 따라 원하는 형상으로 초점의 위치를 이동시키는 이동초점방식의 두 가지로 진행되었다. 후자의 경우 x, y, z축의 선형이송장치와 회전이송장치 및 이송계 제어장치를 통하여 초점이 원하는 형상의 움직임을 가질 수 있도록 하였다. 실험장치 및 실험방법에 대해서는 참고문헌[5]에 상세히 나타나 있다.

3. 결과 및 고찰

먼저, 고정초점방식을 통하여 반응의 주요한 공정변수인 레이저출력과 압력이 증착물의 성장속도 및 직경과 표면상태에 미치는 영향을 조사하였다.

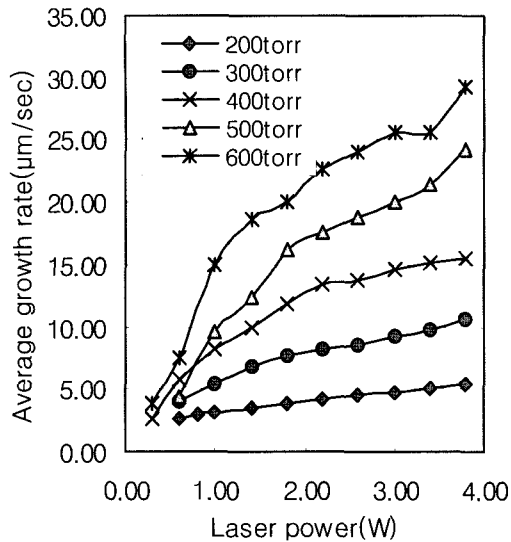


Fig. 2 Average growth rate of the micro carbon rods with respect to laser power and precursor pressure

Fig.2는 레이저 출력에 따른 증착물의 평균 성장속도를 나타낸 것으로, 레이저출력과 반응가스의 압력을 각각 0.3~3.8W, 200~600 Torr에 걸쳐 변화시켜가며 실험하였다. 평균 성장속도는 증착물의 전체 높이를 레이저 조사된 시각에서 증착완료 시각까지의 시간으로 나눈 값이다. 실험결과, 성장속도는 레이저 출력이 높을수록, 그리고 반응가스의 압력도 높을수록 증가하는 경향을 보였다. 1W 이하에서 성장속도는 반응기체의 압력보다는 레이저출력에 더 크게 영향 받으며, 레이저출력이 증가하게 되면 출력의 영향은 줄어들고, 반응가스 압력의 영향이 커지게 되는데, 이러한 경향은 Arrhenius식으로 표현되는 증착율과 표면온도의 상관관계와 일치한다. 본 실험에서 최대성장속도는 레이저출력 3.8W, 반응가스 압력 600Torr에서 약 30 μ m/s 이었으며, 0.5W이하에서는 압력에 관계없이 1 μ m/s이하의 낮은 성장속도를 보여 미세 구조물 제작에 적합하지 못한 것으로 나타났다.

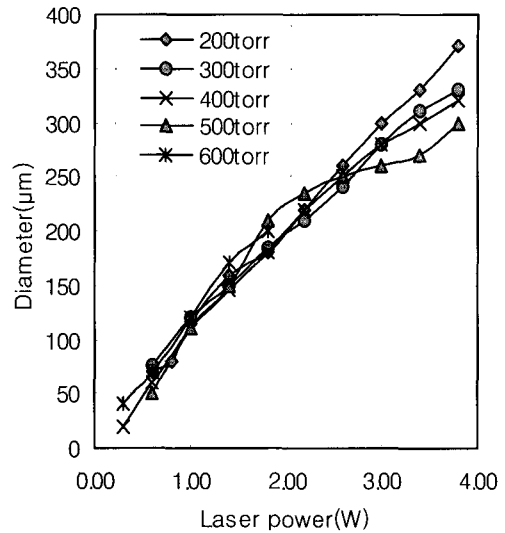


Fig. 3 Diameter of micro carbon rods with respect to laser power and precursor pressure

미세막대의 직경은 반응가스의 압력에 관계없이 레이저출력에 따라 선형적으로 증가함을 나타내었다(Fig.3). 레이저출력이 증가함에 따른 반응부의 표면온도 증가와 그로인한 증착 초기 시편표면의 반응부 확대가 미세막대 직경증가의 원인으로 추정된다.

탄소 미세막대의 표면상태는 공정변수에 따라 다양하게 변화함을 보였으며, 동일한 구조물에서도 증착위치에 따라 각기 다른 표면상태를 보이기도 하였다. 구조물의 아랫부분, 즉 초기증착시 표면상태는 큰 조직입자로 인한 거친 표면상태를, 끝단에서는 항상 매우 매끄러운 표면을 나타내었다. 실험을 통해 증착이 반응의 문턱(threshold)조건 부근에서 일어날 때 매끄러운 표면을 형성함을 알 수 있었다.

이동초점방식의 하나로 본 실험에서는 초점렌즈가 부착된 Z방향의 선형이송계를 시편 표면에 수직하게 이동시켜 높은 세장비를 갖는 탄소 미세막대를 제작하였다. Fig.4에서

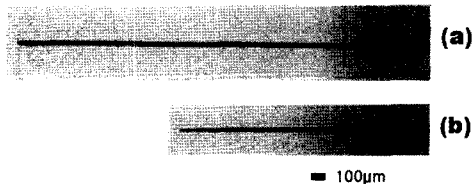


Fig. 4 Comparison of micro carbon rods fabricated by (a) moving focus mode and (b) fixed focus mode ($E=0.3W$, $P=400Torr$)

(a)는 레이저출력 0.3W, 압력 400Torr에서 10분 동안 $4\mu\text{m/s}$ 의 속도로 이송시켜 제조된 미세막대로 직경 $28\mu\text{m}$, 높이 $2680\mu\text{m}$, 세장비는 100정도이다. (b)의 경우는 (a)와 동일한 조건하에서 고정초점방식으로 증착된 구조물로, 높이 $1560\mu\text{m}$ 에서 반응이 멈추었으며, 직경은 끝단으로 갈수록 가늘어져 $28\mu\text{m}$ 에서 $22\mu\text{m}$ 로 감소하였다. 그러므로, 자연적인 반응중단 없이 균일한 형상으로 계속 성장시키기 위해서는, 앞서 조사된 평균성장속도로부터 이동초점방식을 이용하면 높은 세장비를 갖는 미세 구조물을 제조할 수 있다.

Fig.5은 초점을 시편에 고정시킨 상태에서 회전이송계를 이용하여 원형패턴 증착으로 얻어진 원통형 구조물을 보이고 있다. 레이저출력 3.8W, 반응가스 압력 300Torr에서 선속도 $10.0\mu\text{m/s}$ 로 10회전하였으며, 그 결과 폭 $50\mu\text{m}$, 내경 $950\mu\text{m}$, 높이 $150\mu\text{m}$ 의 원통형 구조물을 제조하였다. 원형패턴을 반복하여 증착시킨 결과 적층된 증착층들이 구조물의 측면에 나타나 있다. 첫 번째 층은 외관상 보이지 않았고, 단일 증착층의 두께는 위쪽으로 갈수록 증가하여 맨 위층에서는 약 $30\mu\text{m}$ 정도 되었다. 이는 증착물의 높이가 증가할수록 증착물에서 시편으로의 열손실이 감소하므로 위로 올라갈수록 표면증착이 활발해짐에 따

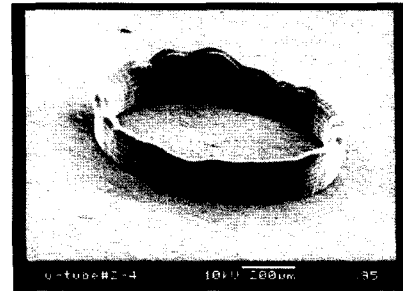


Fig. 5 Micro circular structure fabricated by stacking layers: $E=3.8W$, $P=300Torr$, $V_s=10.0\mu\text{m/s}$

른 것으로 생각된다. 또한, 구조물은 전체적으로 일정하지 못한 높이를 갖는데, 이는 증착시 레이저 출력이 일정하도록 유지하였음을 고려하여 볼 때 시편 표면의 불균일로 인해 첫 번째 증착층이 불연속적으로 생성된 데 기인한 것으로 생각된다.

위에서 설명한 방식으로 제조된 탄소 미세막대의 재료적 특성을 알아보기 위해 레이저 라만 분광분석기(SPEX-1403)를 이용하여 결정구조를 조사하였다(Fig.6). 레이저 라만 분광분석은 탄소성분의 결정상태 분석에 특히 유용한 방법이며, 각각의 결정상태에 따라 다른 피크 패턴을 보인다. 순수 흑연의 경우 1582cm^{-1} 에서, 다이아몬드 구조는 1332cm^{-1} 에서 단일 피크 패턴을 보이며, 비정질 탄소의 경우 1350cm^{-1} 와 1580cm^{-1} 부근에서 피크 패턴을 보인다.^[7] 분석에 사용된 여기광으로는 파장 514.5nm 의 아르곤 이온 레이저(Coherent Innova 305)이며, 300K에서 뒤쪽 산란 배치(back scattering geometry)가 이용되었다. 분석결과 Fig.6에서 보이는 바와 같이 모든 경우 1350cm^{-1} 와 $1590\text{--}1600\text{cm}^{-1}$ 의 두 부분에서 완만한 피크값을 보였으며, 이는 각각 D-밴드와 G-밴드의 흑연구조를 나타낸

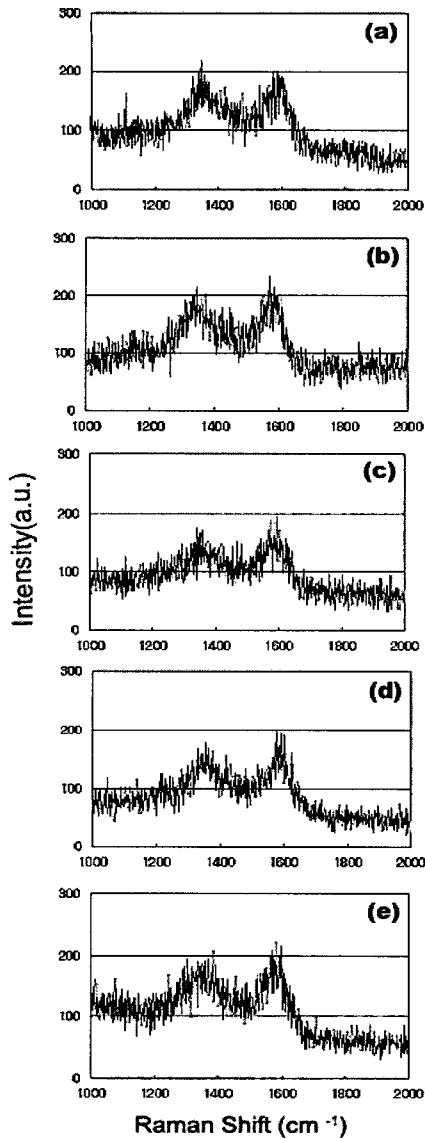


Fig. 6 Raman spectra of micro carbon rods at various laser power showing mainly amorphous carbons. Peaks at 1350cm^{-1} and $1590\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ indicate D- and G-band graphitic carbons: (a) $E=2.2\text{W}$, (b) $E=2.6\text{W}$, (c) $E=3.0\text{W}$, (d) $E=3.4\text{W}$, (e) $E=3.8\text{W}$

다. 따라서 열분해성 레이저 국소증착을 통해 얻어진 증착물은 비정질(amorphous)의 탄소 구조임을 라만 분광분석 결과 알 수 있다.^[8,9]

4. 결론

본 논문에서는 열분해성 레이저 국소증착법을 이용하여 탄소 미세구조물의 제조에 대한 연구를 수행하였다. 고정초점방식을 통하여 주요 공정변수인 레이저출력과 반응가스 압력이 증착물의 성장속도 및 직경, 표면상태에 미치는 영향을 조사하였다. 평균성장속도는 전반적으로 레이저출력이 높을수록 증가하며, 낮은 레이저 출력에서는 압력의 영향을 거의 받지 않지만, 출력이 증가할수록 압력에 비례하여 성장속도도 증가함을 확인하였다. 증착물의 직경은 압력에 관계없이 레이저출력에 선형적으로 비례하였으며, 미세 구조물의 표면상태는 증착의 문턱조건에서 매끈한 상태의 우수한 표면을 얻을 수 있었다. 이동 초점방식을 통해 세장비 약 100의 탄소 미세 막대를 제조하였으며, 적층법을 적용한 탄소 미세 원통형 구조물의 제조를 통하여 복잡한 3차원 자유 형상 미세 구조물의 제조 가능성을 보였다. 또한, 미세막대표면에 대한 레이저 라만 분광분석을 통하여 결정구조가 비정질의 탄소 구조를 가짐을 확인하였다.

참고문헌

1. N. Maluf, *An introduction to microelectromechanical systems engineering*, Artech house, 2000
2. H. Westberg, M. Boman, S. Johansson, and J. Schweitz, "Truly three dimensional structures microfabricated by laser chemical processing", International conference on transducers, pp. 516-519, 1991

3. F. T. Wallenberger, P. C. Nordine, "Strong, small diameter, boron fibers by LCVD", *Materials Letters* 14, pp. 198-202, 1992
4. K. Williams, J. Maxwell, K. Larsson, and M. Boman, "Freeform fabrication of functional microsolenoids, electromagnets and helical springs using high-pressure laser chemical vapor deposition", 12th IEEE international conference on MEMS, pp. 232-237, 1999
5. 김진범, 이종현, 이선규, 정성호, "레이저 국소증착법에 의한 탄소 미세 구조물의 제조시 성장특성에 관한 연구", *한국정밀공학회지*, 제19권 제7호, pp. 106-115, 2002
6. D. Bauerle, *Laser processing and chemistry*, Springer, Berlin, 2000
7. T. Jawahari, A. Roid and J. Casado, "Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials", *Carbon*, Vol. 33, No. 11, pp. 1561-1565, 1995
8. S.T. Lee, Y.W. Lam, Zhangda Lin, Yan Chen and Qijin Chen, "Pressure effect on diamond nucleation in a hot-filament CVD system", *Physics Review B*, Vol. 55, No. 23, pp. 15937-15941, 1997
9. S.M. Leeds, T.J. Davis, P.W. May, C.D. O. Pickard and M.N.R. Ashfold, "Use of different excitation wavelength for the analysis of CVD diamond by laser Raman spectroscopy", *Diamond and Related Materials*, Vol. 7, pp. 223-237, 1998