

플라즈마 CVD 법을 이용한 대면적 균일한 비정질 탄소 막 증착

Large-area Uniform Deposition of Amorphous Hydrogenated Carbon Films using a Plasma CVD Method

윤상민¹, 양성채^{1,a}

(Sang-Min Yun¹ and Sung-Chae Yang^{1,a})

Abstract

It has been investigated for the film uniformity and deposition rate of a-C:H films on glass substrate and polymeric materials in the presence of the modulated crossed magnetic field. We used Plasma CVD, *i.e.* using a crossed electromagnetic field, for uniform depositing thin film. The optimum discharge condition has been discussed for the gas pressure, the magnetic flux density and the distance between substrate and electrodes. As a result, it is found that the optimum discharge conditions are CH₄ concentration CH₄=10 %, modulated magnetic flux density B=48 Gauss, pressure P=100 mTorr, discharge power supply voltage V=1 kV under these experimental conditions. By using these experimental condition, it is possible to prepare the most uniform film extends over about 160 mm of the film width. In this study, we deposited a-C:H thin film on glass substrate, and have a plan that using this condition, study depositing a-C:H thin film on polymeric substrate in next studies.

Key Words : SPM(Scanning plasma method), DLC(Diamond-like carbon), Large-area uniform

1. 서론

DLC(Diamond Like Carbon) 박막은 우수한 기계적 특성으로 인해 기술적, 산업적 응용분야에서 많은 주목을 받고 있다. 다이아몬드, 그리고 그에 관련된 물질(결정질의 다이아몬드 박막과 비정질탄소 박막 등)은 전자 방출 물질로써 많은 주목을 받고 있다. 특히 비정질탄소 박막은 우수한 기계적 특성을 가지고 있다. 즉, 높은 경도와 낮은 마찰계수, 내구성, 광학적 투과성, 화학적 비반응성, 높은 전기적 저항력 등의 특성 때문에 고체 윤활막이나 보호용 코팅 분야에서 주목 받고 있다[1,2]. 일반적으로 DLC 박막을 생성하는 방법으로는 CVD(Chemical Vapor Deposition), PVD(Physical

Vapor Deposition), 펄스 레이저 증착법 등이 주로 사용 된다[3]. 이러한 증착 방법 중에서 CVD법은 대면적 증착이 용이하고 스텝 커버리지(step coverage)가 우수한 장점을 가지고 있다.

최근 연구 현황을 보면 acryl, polycarbonate(PC), polypropylene(PP), polyethylene terephthalate(PET)와 같은 투명 고분자 필름 위에 박막을 증착하는 기술에 대한 연구가 이루어지고 있다. 하지만 기존 DLC 박막 증착 방법은 기판 가열에 따른 열이 발생하게 되는데 이러한 열로 인해 기판 제약을 받게 되고 열에 약한 고분자 필름에 박막을 증착시키기에는 어려운 점이 있다. 최근 논문에 따르면 RF-PECVD법을 이용해 UHMW-PE(Ultrahigh-molecular weight polyethylene)기판 위에 DLC 박막을 증착한 논문 역시 100 °C 이하로 낮추기에는 어려운 점이 있었다[4].

본 연구에서는 이러한 단점을 보완하기 위한 방법으로 서로 수직한 전자계를 이용한 저온프로세싱 기법인 주사 플라즈마 법(Scanning Plasma Method : SPM)을 이용하였다. 이 방법은 부가적인 열처리

1. 전북대학교 전기공학과

(전북 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14)

a. Corresponding Author : yangsc@chonbuk.ac.kr

접수일자 : 2009. 3. 23

1차 심사 : 2009. 4. 6

심사완료 : 2009. 4. 14

가 없으므로 상온에서 증착이 가능하기 때문에 기관 제약을 받지 않는다. 박막증착의 균일성과 대면적화를 위한 주사 플라즈마 법은 기관에 직접적인 전계를 가하지 않기 때문에 고속 이온에 의한 표면 데미지 없이 증착이 가능하다. 실험 결과로부터 플라즈마가 E×B드리프트 방향으로 진행방향이 결정되기 때문에 플라즈마를 조절하기 위한 아주 유용한 방법이라는 것을 알 수 있었다[5,6].

기관에 비정질 탄소 박막을 증착하기 위해서는 비정질 탄소 박막의 내부압력 조절이 중요하며 최적의 방전 조건을 찾는 것이 중요한 과제이다[7].

본 연구에서는 고분자 기관을 사용할 경우 분석의 어려움이 있기 때문에 유리 기관을 사용하였다. 최적의 방전 조건을 찾기 위해 메탄농도, 자속밀도, 기관과 전극간 간격에 따른 비정질 탄소 박막 증착을 변화와 박막 두께 및 균일성을 분석하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

그림 1은 실험장치의 개략도를 보여준다. 스테인레스로 만들어진 원통형 진공 챔버는 길이 3,240 mm, 직경 600 mm이다. 전극은 길이 1,000 mm, 폭 50 mm, 두께 4 mm의 스테인레스 재질을 사용하고 37 mm의 전극 간 간격으로 구성되어 있다. AC전력 공급 장치는 최대 전압 1 kV까지 사용할 수 있다. 로타리(rotary) 펌프와 확산(diffusion) 펌프를 사용하여 증착하기 전의 기본 압력은 6×10^{-6} Torr이하로 유지하였다. 기관은 전극으로부터 Y=10~30 mm(Y:전극과 기관 표면과의 거리)의 간격을 두고 기관 아래에 설치했고, 재질은 유리를 사용하였다. 실험을 하기 위한 가스로는 메탄(CH₄)과 아르곤(Ar)가스를 사용하였다. 챔버 외부에 부착된 4개의 원형 솔레노이드 코일은 인가하는 전류의 세기에 따라 0~72 Gauss까지 자계를 발생시킬 수 있다. 증착시간 T_a=120 min동안 실험하였다. 기관에 증착되는 비정질 탄소 박막의 두께는 표면 거칠기 측정 기구(Mitutoyo SurfTest SV-400)를 사용해 측정하였다.

증착물은 증착된 두께를 증착시간으로 나눈 값으로 구하였다. 그림 4의 측정된 값들은 평균값이고, 전극 중앙으로부터 증착된 값이다. 기관과 전극 간 최적의 거리는 퇴적된 박막의 증착률과 균일성으로 결정하였다.

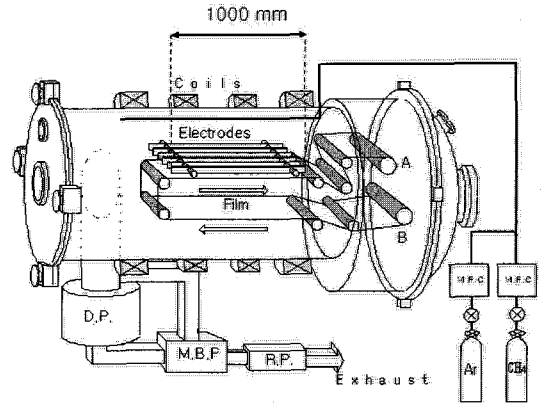


그림 1. 실험장치의 개략도.
Fig. 1. Experimental apparatus.

3. 결과 및 고찰

주사 플라즈마 법의 최적 방전조건을 결정하기 위해 다양한 방전 조건을 변화시켜 기관에 비정질 탄소 박막이 증착되는 증착률에 대해 연구하였다.

그림 2는 메탄농도에 따른 증착률 변화를 보여준다. 실험 조건은 압력 P=100 mTorr, 자속 밀도 B=48 Gauss, 인가전압 V=900 V이고 메탄농도는 10 %에서 100 %까지 아르곤 가스와 혼합하여 챔버에 유입하였다. 그림 2에서 알 수 있듯이 증착률은 메탄 농도가 100 %에서 10 %로 감소함에 따라 증가한다. 이 실험 결과로부터 메탄 입자는 메탄 농도 10 %에서 더 잘 전리되는 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서 적용한 실험 조건에서 가스 혼합비에 대한 최적 방전 조건은 메탄농도 10 % (CH₄:Ar=1:9)라는 결과를 얻었다.

그림 3은 자속밀도에 따른 증착률에 대한 변화를 보여준다. 적용된 실험 조건은 공급 전압 V=1 kV, 압력 P=100 mTorr이다. 이 그림에서 보여주듯이 자속밀도 B=0~24 Gauss까지 증가함에 따라 증착률도 증가하지만, B=24 Gauss부터는 자속 밀도가 증가해도 증착률은 거의 증가하지 않는 것으로 보아 포화 상태에 도달했다는 것을 알 수 있다. 자속밀도가 너무 높게 되면 균일 증착에 문제가 되고 너무 낮게 되면 증착률이 감소하게 된다. 이 실험 결과로부터 B=48 Gauss에서 증착률이 크게 감소하지 않는 범위이고 양질의 박막이 균일하게 증착 되는 것을 확인 할 수 있었기 때문에 최적의 방전 조건이라 생각한다.

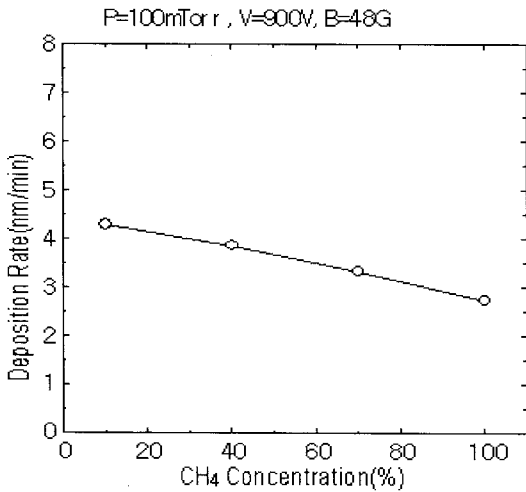


그림 2. 메탄농도에 따른 증착률 변화(P=100 mTorr, V=900 V, B=48 Gauss).

Fig. 2. Variation of the deposition rate for the CH₄ concentration (P=100 mTorr, V=900 V, B=48 Gauss).

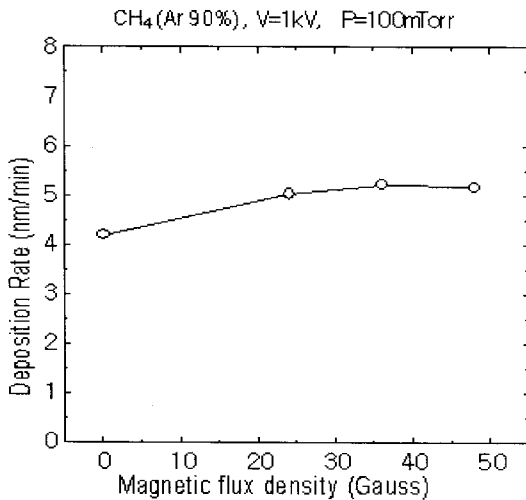


그림 3. 자속밀도에 따른 증착률 변화(P=100 mTorr, V=1 kV, CH₄(10 %)/Ar(90 %)).

Fig. 3. Variation of the deposition rate for the magnetic flux density (P=100 mTorr, V=1 kV, CH₄(10 %)/Ar(90 %)).

진계와 직교하는 자계가 있을 때 아르곤 플라즈마에서 ICCD(Image Intensified Charge Coupled Device) 카메라를 사용하여 E×B드리프트에 대한

발광강도를 측정하였다. 이 결과로부터 주사 플라즈마 법을 사용하여 균일한 플라즈마를 얻기 위해서는 최적의 자속밀도 B=48 Gauss가 존재한다는 것을 알 수 있었다[8]. 본 연구에서는 자속밀도 B=48 Gauss일 때 최적의 전극과 기판 사이의 거리를 찾기 위한 실험을 하였다.

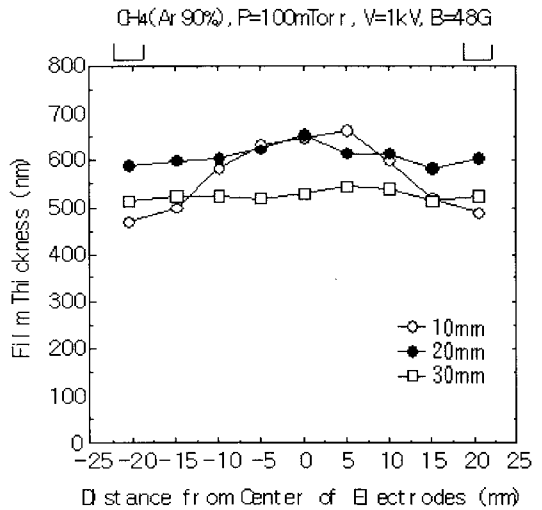


그림 4. 유리 기판에 비정질 탄소 박막 증착의 균일성.

Fig. 4. Uniformity of a-C:H films deposited on the glass substrates.

그림 4는 박막의 중심 부분으로부터 필름 폭에 대한 비정질 탄소 박막의 두께를 나타낸다. 실험 조건은 압력 P=100 mTorr, 메탄 농도 C=10 %, 방전 전압 V=1 kV, 자계 주파수 $f_B=1$ Hz, 자속밀도 B=48 Gauss, 증착시간 $T_d=120$ min, 유리 기판 표면과 전극간 사이의 거리 Y=10~30 mm이다. 그림 4로부터 비정질 탄소 박막의 균일성이 Y=10 mm일 때 보다 Y=20 mm에서 더 균일함을 알 수 있다. Y=30 mm일 때는 가장 좋은 균일성을 얻었지만 증착률은 가장 낮게 나타났다. 박막의 균일성은 증착의 주 종(main specie)인 CH₃ 라디칼의 확산 때문에 전극간 거리가 증가함에 따라 증가한다. 그러나 전극간의 거리가 증가하면 증착률은 낮아지므로 최적의 전극간 거리를 찾아내는 것이 중요하다. Y=10 mm일 때 박막의 균일성은 다른 실험 결과보다 좋지 않은 결과로 나타났다. 이것은 기판의 부유 전위(floating potential)의 영향 때문에 나타난 것으로 생

각된다. 이러한 실험 결과들로부터 가장 좋은 대면적 균일한 박막은 전극과 기관 사이의 거리 $Y=20$ mm일 때 증착률 감소 없이 증착 할 수 있었다.

4. 결 론

본 논문에서는 주사 플라즈마 법을 이용해 유리 기관에 최적의 방전 조건을 찾아 비정질 탄소 박막의 증착률과 균일성에 대해 연구하였다.

최적 방전 조건은 메탄농도와 자속밀도, 그리고 전극과 기관 사이의 거리에 의존한다는 것을 확인하였다. 실험 결과로부터 메탄농도 $CH_4=10\%$, 방전 전압 $V=1$ kV, 자계 주파수 $f_B=1$ Hz, 자속밀도 $B=48$ Gauss, 증착시간 $T_d=120$ min, 기관 표면과 전극간 사이의 거리 $Y=20$ mm 일 때 가장 좋은 대면적 균일한 박막을 제작 할 수 있었다.

최적의 조건을 이용하여 무거운 이온 충격에 의한 기관 손상 없이 유리 기관에 대면적 균일한 박막을 제작하는 것이 가능했다. 이 논문의 또 다른 유용성으로는 전극의 수를 증가시키면 더 넓은 대면적 균일한 DLC 박막 증착이 가능할 것으로 판단된다.

향후 본 실험조건을 이용하여 고분자 필름에 비정질 탄소 박막을 증착하고 그 특성에 대해 더 많은 연구를 진행 할 예정이다.

참고 문헌

- [1] S. Meskinis, R. Gudaitis, V. Kopustinskas, and S. Tamulevicius, "Electrical and piezoresistive properties of ion beam deposited DLC films", *Applied Surface Science*, Vol. 254, Issues 16, 15, p. 5252, 2008.
- [2] 최원석, 박문기, 홍병유, "PECVD로 합성한 다이아몬드상 카본박막의 전기적 특성", *전기전자재료학회논문지*, 21권, 11호, p. 973, 2008.
- [3] D. Caschera, F. Federici, S. Kaciulis, L. Pandolfi, A. Cusmà, and G. Padeletti, "Deposition of Ti-containing diamond-like carbon (DLC) films by PECVD technique", *Materials Science and Engineering*, Vol. 27, Issues 5-8, p. 1328, 2007.
- [4] G. Reisel and A. Dorner-Reisel, "Hydrogen containing DLC coatings on UHMW-PE deposited by r.f.-PECVD", *Diamond and Related Materials*, Vol. 16, Issue 15, p. 1370, 2007.
- [5] Y. Maemura, S.-C. Yang, and H. Fujiyama, "Transport of negatively charged particles by $E \times B$ drift in silane plasmas", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 98, Issues 1-3, p. 1420, 1998.
- [6] H. Fujiyama, Y. Tokitu, Y. Uchikawa, K. Kuwahara, K. Miyake, and A. Doi, "Ceramics inner coating of narrow tubes by a coaxial magnetron pulsed plasma", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 98, Issues 1-3, p. 1467, 1998.
- [7] L. Ji, H. Li, F. Zhao, J. Chen, and H. Zhou, "Microstructure and mechanical properties of Mo/DLC nanocomposite films", *Diamond and Related Materials*, Vol. 17, Issue 11, p. 1949, 2008.
- [8] 조욱, 양성채, "저온프로세스를 이용한 고분자 필름의 플라즈마 표면처리", *전기전자재료학회논문지*, 21권, 5호, p. 486, 2008.