



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

碩士學位論文

다이아몬드박막 개선을 위한
플라즈마표면처리 효과

濟州大學校 大學院

에너지공학과

康仁帝

2013年 2月

다이아몬드박막 개선을 위한 플라즈마표면처리 효과

指導教授 李 憲 周

康 仁 帝

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2012年 12月

任贊株의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 千 院 基 印

委 員 李 憲 周 印

委 員 睦 英 善 印

濟州大學校 大學院

2013年 2月

Effects of Plasma Surface Treatments to Improve Diamond Films

In Je Kang

(Supervised by professor Heon-Ju Lee)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement
for the degree of Master of Science

2013. 2.

This thesis has been examined and approved.

.....
Thesis director, Heon-Ju Lee, Prof. of Nuclear and Energy Engineering

.....
Won-Gee Chun, Prof. of Nuclear and Energy Engineering

.....
Young-Sun Mok, Prof. of Chemical and Biological Engineering

.....
Date 2012. 12.

Department of Nuclear & Energy Engineering

GRADUATE SCHOOL

JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

LIST OF FIGURES	iii
LIST OF TABLES	v
SUMMARY	vi
I. 서론	1
II. 이론적 배경	3
1. 다이아몬드	3
1.1 다이아몬드의 구조	3
1.2 다이아몬드 특성	5
1.3 다이아몬드 합성	6
2. 플라즈마	8
2.1 플라즈마 정의	8
3. 플라즈마 변수	10
3.1 플라즈마 밀도	10
3.2 플라즈마 온도	11
4. 플라즈마 방전이론	12
4.1 스트리머 방전	12
4.2 배리어 방전	13
4.3 아크 방전	15
5. 플라즈마표면처리	17
5.1 플라즈마표면처리 원리 및 응용	17

III. 플라즈마표면처리 장치 및 결과	19
1. 다이아몬드 시드처리	19
2. 플라즈마표면처리	20
2.1 플라즈마표면처리 시스템	20
2.2 Apparatus Operation	22
3. 플라즈마표면처리 실험결과	23
IV 다이아몬드 증착실험 및 결과	29
1. 다이아몬드 증착	29
1.1 DC Arc Plasmatron	29
1.2 전원공급장치	31
1.3 다이아몬드 증착 실험구성	33
2. 다이아몬드 증착 실험결과	35
2.1 다이아몬드 표면분석	35
2.2 다이아몬드 결정분석	38
2.3 C-H stretching 분석	39
V. 결론	42
참 고 문 헌	44
감사의 글	

LIST OF FIGURES

[그림 1] 다이아몬드구조에서 원자의 위치	3
[그림 2] 다이아몬드의 구조	4
[그림 3] Diamond coating on carbide drill substrate	7
[그림 4] PECVD 다이아몬드 반응로에서 합성과정	8
[그림 5] 중성기체와 플라즈마의 비교	9
[그림 6] 스트리머 방전 개념도	12
[그림 7] 배리어 방전 전극 구조	14
[그림 8] 벽전하의 영향	15
[그림 9] DC 방전의 전류-전압 특성	16
[그림 10] DC Arc Plasma Jet	16
[그림 11] Plasma Surface Treatments	17
[그림 12] 플라즈마표면처리 전·후 Contact Angle 비교	18
[그림 13] 다이아몬드 시드처리 과정	19
[그림 14] Dielectric Barrier Discharge 개략도	20
[그림 15] Dielectric Barrier Discharge 장치의 도면	20
[그림 16] Electrodes with water cooling system	21
[그림 17] (a) AP PLASMA POWER SUPPLY (b) 작동시간에 따른 전압의 변화	22
[그림 18] Experimental Installation of DBD System	22
[그림 19] Contact angle 결과: (a) 플라즈마표면처리 전, (b) 플라즈마표면처리 (공정시간: 1 min.), (c) 플라즈마표면처리 (공정시간: 5 min.)	24
[그림 20] Contact angle 측정 성분	25
[그림 21] Surface Free Energy vs 플라즈마표면처리 시간	26
[그림 22] 플라즈마표면처리 AFM 결과: (a) 플라즈마표면처리 전, (b) 플라즈마표면처리 (공정시간: 5 min.), (c) 플라즈마표면처리 (공정시간: 10 min.), (c) 플라즈마표면처리 (공정시간: 15 min.)	27

[그림 23] Contact Angle and Root Mean Square of Surface Roughness vs the processing time	28
[그림 24] (a) 전형적인 다이아몬드 증착공정 (b) 박막조건 향상을 위한 다이아몬드 증착공정	29
[그림 25] T-type Plasmatron의 개념도 (1. Tungsten cathode; 2. Nozzle; 3. Argon gas supply; 4. Plasma interaction channel; 5. Reaction gas channel; 6. Reaction gas supply; 7. Plasma jet)	30
[그림 26] DC Arc Plasmatron 도면	31
[그림 27] Osillograph trace of the average current $I \sim 12.5$ A at $R = 0.7 \Omega$ from the MICRO 350X power source	32
[그림 28] Osillograph trace for the average arc voltage $U \sim 18V$ (for a current of $I = 40$ A from the MICRO 350X power source; Anode hole = 2.5 mm; Air = 20 nl/min)	32
[그림 29] 다이아몬드 증착실험 구성도	33
[그림 30] (1) Aera FC-980 MFC, (2) Alcatel 2012A 펌프, (3) FM-30VP MFC-Control Unit, (4) MICRO 350X 전원공급장치	33
[그림 31] (a) DC Arc Plasmatron (b) 플라즈마 발생사진	35
[그림 32] The SEM micrographs: diamond films on untreated substrates	36
[그림 33] 다이아몬드 증착률 비교	37
[그림 34] 다이아몬드 증착표면 AFM 결과 : (a) On untreated substrates, (b) On substrates after Plasma Surface Treatments	37
[그림 35] 다이아몬드 박막의 Surface Roughness 비교	38
[그림 36] XRD 측정 결과: (a) On untreated substrates, (b) On substrates after Plasma Surface Treatments	38
[그림 37] The reaction process occurring at the diamond surface leading to stepwise addition of CH_3 species and diamond growth	40
[그림 38] FTIR 측정 결과 : (a) On substrates after surface treatments (b) On untreated substrates	41

LIST OF TABLES

<표 1> Single Crystal Diamond, CVD diamond, DLC 특성 비교	5
<표 2> 플라즈마의 분류	9
<표 3> 플라즈마표면처리 공정변수	23
<표 4> 증류수의 Dispersion(γ_{Ld}), Polar(γ_{Lp}), Free Energy(γ_L) 값	25
<표 5> 다이아몬드증착 공정변수	34

SUMMARY

A broad spectrum of plasma processing devices for diamond deposition on different materials, such as PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), was developed. Since 1990s nanocrystalline diamond attracts much interest due to the observation, that nanocrystalline diamond, consisting of nanometer-sized diamond crystals, can be used for production of smooth and extremely hard diamond films. Such smooth and thin nanocrystalline diamond films that have extremely large surface densities are highly attractive as an engineering material for electronic and biomedical applications. A number of plasma processing techniques for diamond deposition have been developed in order to improve crystal structure and reduce its cost. Moreover, achieving a high growth rate for diamond deposition has become one of the more important goals nowadays.

In our study we consider Al_2O_3 ceramic substrates for Plasma Surface Treatments in order to improve deposited diamond surface and increase diamond deposition rate by applying DBD(Dielectric Barrier Discharge) system. Because Plasma Surface Treatments was used as a modification method of material surface properties like surface free energy, wettability, and adhesion.

By applying Plasma Surface Treatments diamond films are deposited on the Al_2O_3 ceramic substrates. DC Arc Plasmatron with methane and hydrogen gases is used. Deposited diamond films are investigated by SEM(Scanning Electron Microscopy), AFM(Atomic Force Microscopy) and XRD(X-ray Diffractometer). Then the C-H stretching of synthetic diamond films by FTIR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy) is studied. As a result, nanocrystalline diamond films were identified by using SEM and diamond properties in XRD peaks at (111, 43.8), (220, 75.3) and (311, 90.4) were shown. Absorption peaks in FTIR spectrum, caused by $\text{CH}_x \text{ sp}^3$ bond stretching of CVD diamond films, were identified as well. Finally, we improved such parameters as deposition rate (2.3 $\mu\text{m}/\text{h}$), diamond surface uniformity, and impurities level by applying Plasma Surface

Treatments. These experimental results show the importance of Plasma Surface Treatments for diamond deposition by a plasma source.

I. 서론

최근 산업발전의 가속화로 인해 공업재료의 특성, 구조 및 제조공정에 대한 연구개발이 급속히 이루어지고 있다. 이러한 연구개발에 박차를 가하는 재료 중 하나가 다이아몬드이다. 다이아몬드는 현존하는 물질 중 가장 경도가 높으며 내열성, 내화학성 및 내마모성이 우수하여 고온이나 높은 경도를 요구하는 공정의 기판재료로 활용되어 반도체, 대체에너지분야 등에 널리 사용되고 있기 때문이다. 하지만 다이아몬드는 결정 구조내 탄소원자의 배열이 매우 조밀하며 탄소원자간 등거리인 구조로 결정이 되어 있어 제조공정이 매우 복잡하고 비용이 높다는 단점을 갖고 있다. 그럼에도 불구하고 지속적인 관련연구개발 결과 제조비용이 낮아지고 있으며 공정이 간소화되어 가고 있다. 따라서 다양한 산업분야에 널리 사용되고 있는 세라믹이나 실리콘 웨이퍼 등에 다이아몬드를 코팅하거나 박막을 입혀 기존의 취약한 특성을 보완하는데 응용되고 있다. 다이아몬드를 제조하는 공정은 크게 HPHT(High Pressure High Temperature)와 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)로 나뉘어진다. PECVD공정은 HPHT공정에 비해 낮은 온도와 압력을 요구하며 간소한 플라즈마 발생장치로 박막제조가 가능하기 때문에 다이아몬드박막관련 공정은 PECVD기법을 선호하는 편이다.

본 연구에서는 자체 개발한 DC Arc Plasmatron을 이용하여 다이아몬드박막을 증착하였고, 박막특성을 향상하기 위해 플라즈마표면처리를 이용한 새로운 방법을 고안하였다. PECVD기법을 사용한 일반적인 다이아몬드박막 제조공정은 먼저 기판에 다이아몬드 시드처리를 한 후에 플라즈마를 발생시켜 박막을 입힌다. 반면 고안된 기법에서는 다이아몬드 시드처리와 DBD(Dielectric Barrier Discharge)를 이용한 플라즈마표면처리 공정 후에 다이아몬드 증착을 시행하였다. 플라즈마표면처리로 인한 박막특성의 향상 여부를 검증하기 위하여 고안된 방법으로 제조한 박막과 기존공정으로 제조한 박막을 SEM(Scanning Electron Microscopy)과 AFM(Atomic Force Microscopy)을 이용하여 표면특성을 분석하였다. 또한 증착된 다이아몬드박막의 결정구조와 결합된 C-H stretching을

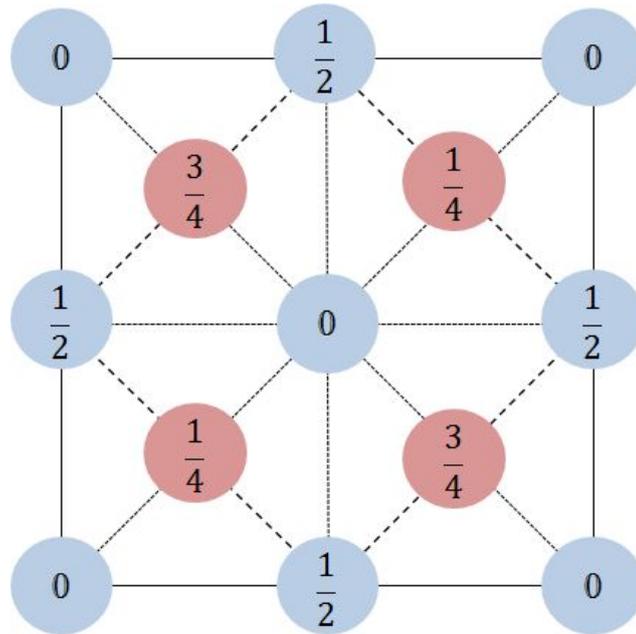
XRD(X-ray Diffractometer)와 FTIR(Fourier Transform Infrared)를 통하여 각각 비교분석하였다.

그 결과 플라즈마표면처리를 함으로써 다이아몬드공정의 증착률이 증가하고, 박막의 표면 거칠기 특성이 크게 향상되는 것을 알 수 있었다. 또한 고안된 방법은 다이아몬드 결정구조 개선에는 효과가 없었으나 증착된 다이아몬드 내의 불순물 함유 감소율에는 영향을 주는 것을 확인 하였다.

II. 이론적 배경

1. 다이아몬드

1.1 다이아몬드의 구조

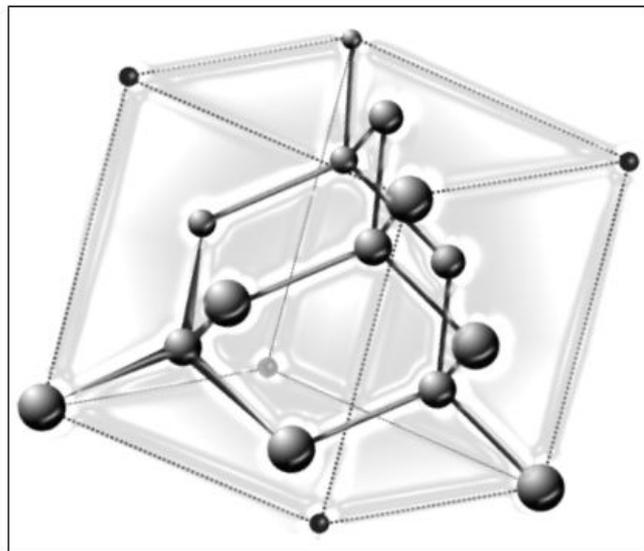


[그림 1] 다이아몬드구조에서 원자의 위치

일반적으로 다이아몬드는 무기질 광물로서 99.95% 이상이 순수한 탄소와 결정 색이나 결정구조에 영향을 주는 20가지 이상의 다른 0.05% 불순물로 구성되어 있다. 다이아몬드는 물리적으로 강한 내성과 높은 열전도성을 갖춘 매우 희귀한 물질 중 하나이다. 그 구조를 살펴보면 다음과 같다. 다이아몬드 구조는 반도체인 실리콘과 게르마늄의 구조이고 몇몇 중요한 반도체 이원화합물(binary compound)의 구조와 연관되어 있다. 다이아몬드의 공간살창은 fcc이다. 다이아몬드 구조의 원시기저(primitive basis)는 [그림 1]에 보인 대로 fcc 살창점마다 놓이는 000 과 $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ 에 있는 두 개의 동일한 원자로 되어 있다. [그림 1]에서 분수는 밑면으로부터의 높이를 정육면체 모서리 길이의 단위로 표시한 것이다. 0 과 $\frac{1}{2}$ 에 있는 점

들은 fcc 살창 위에 있고, $\frac{1}{4}$ 과 $\frac{3}{4}$ 의 점들은 체대각선 방향으로 체대각선 길이의 $\frac{1}{4}$ 만큼 이동한 비슷한 살창 위에 있다. 다이아몬드 fcc 살창의 관습단위 정육면체에는 4개의 살창점이 있기 때문에, 다이아몬드 구조의 관습단위 정육면체는 $2 \times 4 = 8$ 개의 원자를 갖는다. 다이아몬드 구조의 기저가 원자 하나만을 포함하도록 원시날칸을 택하는 방법은 없다 [1].

[그림 2]는 다이아몬드 구조의 사면체결합 특성(tetrahedral bonding characteristic)이 나타나 있다. 각 원자는 4개의 최인접 원자와 12개의 차인접(next nearest) 원자를 갖는다. 다이아몬드 구조는 상대적으로 덜 찬 구조이다: 딱딱한 공으로 채울 수 있는 공간의 최대 비율은 겨우 34%인데, fcc나 hcp와 같은 밀집구조에서의 채우기 비율의 46%이다. 다이아몬드 구조는 주기율표(periodic table)의 IV족 원소에서 발견되는 방향성 공유결합(directional covalent bonding)의 한 예이다. 탄소, 실리콘, 게르마늄과 주석이 다이아몬드 구조로 결정화될 수 있으며, 살창상수 관습입방날칸은 각각 3.567, 5.430, 5.658 그리고 6.46 Å이다 [1].



[그림 2] 다이아몬드의 구조

1.2 다이아몬드 특성

<표 1> Single Crystal Diamond, CVD diamond, DLC 특성 비교 [2][3]

Properties	Single Crystal Diamond	CVD Diamond	DLC
Density	3.515	2.8 - 3.51	1.8 - 2.8
Young Modulus (GPa)	900 - 1250	250 - 1050	35 - 369
Thermal conductivity at room temp. (W/m·K)	2200	> 1300	400 - 1000
Bandgap (eV)	5.45	5.45	0.8 - 3
Refraction at 10 μ m	2.4	2.34 - 2.42	1.8 - 2.4
Electrical resistivity (Ω -m)	10 ⁶	10 ¹² - 10 ¹⁶	10 ⁵ - 10 ¹⁵
hardness (kg/mm ²)	5700 - 10400	5000 - 10000	2000 - 9000
Coefficient of friction in air	0.035 - 0.3	0.05 - 0.15	0.01 - 0.3

앞선 다이아몬드의 구조에 관한 설명처럼 다이아몬드는 결정 구조내 탄소원자의 배열이 매우 조밀하고 동일한 길이의 3개의 축이 직각을 이루어 모든 원자가 서로 등거리인 구조로 결정이 되어있다. 이러한 결정 구조로 인해서 다이아몬드만이 우수한 특성을 갖게 된다. 다이아몬드의 물리적, 화학적 특징을 살펴보면 다이아몬드의 비중은 3.5이며 다이아몬드 내부에 함유된 불순물의 양에 따라 변할 수 있다. 다이아몬드의 모스경도는 10으로 매우 높으나 큰 충격이 가해질 경우(인성) 벽개면을 따라 쉽게 쪼개질 수 있다. 다이아몬드의 벽개는 팔면체의 결정면에 나란하게 발달하는 4방향의 완전한 벽개가 발달되어 있으며 보통 이 벽개를 이용하여 다이아몬드 정제과정에서 불필요한 불순물을 제거할 때 이용된다. 그리고 다이아몬드의 열전도율은 다른 고체물질에 비해 매우 큰 편에 속하며 일

반적인 다이아몬드 감별장치는 이러한 특성을 이용하여 다이아몬드를 감별한다. 마지막으로 다이아몬드는 불순물과 결정구조에 따라서 다르지만 일반적으로 자외선영역의 특별한 파장에 대하여 반응을 나타내며 다이아몬드의 흔한 fluorescence는 청색이다.

다시 말해서 다이아몬드는 현존하는 물질 중 가장 경도가 높고, 내열성, 내화학성이 우수하다. 또한 상온에서 높은 열전도도와 전기저항성을 가지며, 도핑(doping)에 의한 반도체적 성질, 낮은 유전율 및 광학적으로 넓은 파장영역에서 투명성을 가지고 있다 [4][5]. 산업에서 흔히 사용되는 다이아몬드는 그 결정구조, 제조방법, 고유특성에 따라서 다양한 이름이 부여되고 있다. <표 1>은 Single Crystal 다이아몬드, CVD 다이아몬드, DLC(Diamond Like Carbon)의 특성을 비교하였다.

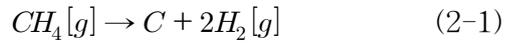
1.3 다이아몬드 합성

다이아몬드 합성공정은 크게 HPHT(High Pressure High Temperature)와 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)로 나누어진다. 일반적인 HPHT공정은 매우 높은 압력과 고온을 요구하고, 절차가 복잡하며 제조비용 또한 비싸다는 단점이 있다. 한편 PECVD공정은 HPHT공정에 비해 낮은 온도와 압력을 요구하며 간소한 플라즈마 발생장치로 박막제조가 가능하다. 이러한 장점 덕분에 최근에는 PECVD기법을 이용한 다이아몬드박막 제조 및 효율을 높이는 연구가 활발히 이루어지고 있다.

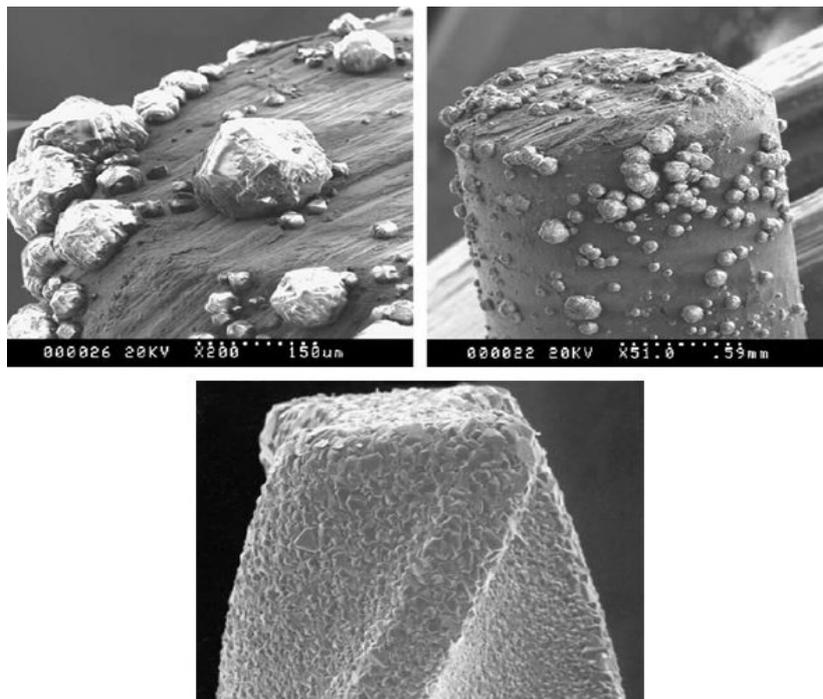
현재는 많은 연구에 의해 HPT증착법에 의한 합성기술에서 CVD방법이 제안됨에 따라 공학적 측면의 다이아몬드합성이 그 효용성을 갖게 되었다. 특히 다이아몬드 박막의 우수한 기계적 물성을 이용한 각종 절단 및 연마가공 공구 등과 같은 hard coating 분야에 그 관심이 집중되고 있다 [6]. 다이아몬드 연구결과의 한 예로써 [그림 3]은 절삭공구의 강도를 향상하기위해서 다이아몬드코팅 처리한 것으로 surface roughness 개선의 필요성을 보여주고 있다.

PECVD기법을 이용한 다이아몬드의 합성의 기본적인 개념은 식 (2-1) 같다. 비록 다양한 합성 변수로 인하여 다이아몬드의 합성은 복잡한 메커니즘에 의존하지만, 가장 기본적인 다이아몬드 합성의 원리는 탄소와 수소원자의 상호작용과

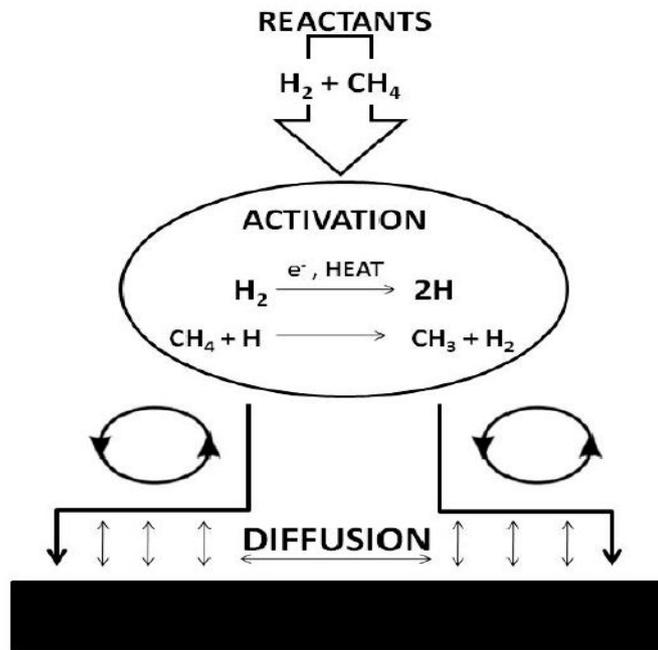
활성화된 에너지와 밀접한 관계가 있다.



[그림 4]는 일반적인 PECVD기법을 통한 다이아몬드 합성의 개념도이다. 다이아몬드 합성과정을 살펴보면 주입된 메탄가스 및 수소가스가 플라즈마상태의 높은 에너지를 갖고 활성화된다. 반응로에서 확산, 대류와 같은 과정을 통해 플라즈마상태의 탄소 활성종이 기판에 이르게 되고 경계조건을 형성하게 된다. 그 후 기판과 탄소 활성종 사이에서 흡착, 탈착 등과 같은 다양한 화학반응이 일어나게 되고 기판표면에 다이아몬드가 증착된다 [7].



[그림 3] Diamond coating on carbide drill substrate [8]



[그림 4] PECVD 다이아몬드 반응로에서 합성과정 [7]

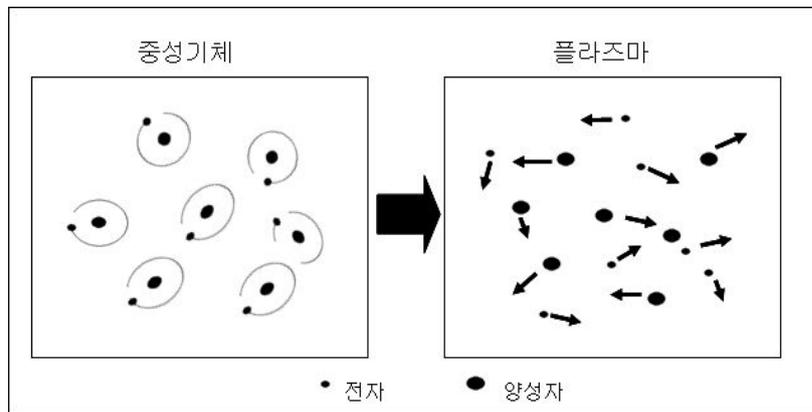
2. 플라즈마

2.1 플라즈마 정의

기체상태의 물질에 지속적으로 에너지를 가하면 이온핵과 자유전자로 이루어진 입자들의 집합체가 형성된다. 전리된 기체 형태로서 양전기를 띤 이온과 음전기를 띤 전자가 거의 같은 밀도로 분포되어 거시적으로 보면 전기적 중성을 유지하면서 고르게 분포되어 있는 준중성(quasi-neutral) 상태의 집단을 플라즈마라고 한다.

플라즈마 상태는 온도와 밀도에 의하여 그 성질이 크게 변하게 되며 플라즈마는 변화된 상태에 따라서 다양하게 분류될 수 있다. 플라즈마는 <표 2>와 같이 고온 플라즈마(High Temperature Plasma, HTP)와 저온 플라즈마(Low Temperature Plasma, LTP)로 대별할 수 있다. 저온 플라즈마는 다시 열 플라즈마(thermal plasma)와 비열 플라즈마(non-thermal plasma)로 나눌 수 있다 [9].

일상생활에서 흔히 볼 수 있는 플라즈마는 형광등과 같은 저기압 진공방전 현상을 예로 들 수 있다. 기체 방전관에 어떤 기체의 기압을 10^{-1} 에서 10^{-3} torr 정도로 유지하고 두 전극에 수백 V에서 수 kV의 전압을 걸어주면 저기압 방전이 일어난다. 이때 방전관 속에서 음극에서 양극 쪽으로 몇 단계로 명암의 무늬가 형성되는 현상을 관찰할 수 있다. 양극에서 약간 떨어진 곳으로부터 음극 쪽으로 방전관 전체 길이의 절반 이상을 차지하는 영역에 균질하고 고른 빛을 내는 긴 부분이 나타나는데, 이 부분을 양광주(positive column)라고 한다. 이 양광주 영역을 보면 전자와 이온이 거의 같은 밀도로 뒤섞여 있고, 거시적으로 보면 전기적 준중성상태의 플라즈마를 확인 할 수 있다.



[그림 5] 중성기체와 플라즈마의 비교

<표 2> 플라즈마의 분류 [9]

Low Temperature Plasma (LTP)		High Temperature Plasma (HTP)
Thermal LTP	Non-thermal LTP	
$T_e \sim T_i \sim T \leq 2 \times 10^4 \text{ K}$ e.g.: Arc Plasma at normal pressure	$T_i \sim T \sim 300 \text{ K}$ $T_i \ll T_e \leq 10^5 \text{ K}$ e.g.: Glow Discharge at low pressure	$T_e \sim T_i \geq 10^7 \text{ K}$ e.g.: Fusion Plasma

3. 플라즈마 변수

3.1 플라즈마 밀도

플라즈마를 기술하는데 있어 단위부피당 하전입자의 수는 매우 중요한 요소가 된다. 플라즈마는 준중성의 상태로 하전입자들의 집단적인 모임을 갖는데서 그 이유를 찾을 수 있다.

플라즈마가 분자 기체들의 혼합으로 이루어진 경우 하전입자 외의 중성 입자들의 밀도 또한 플라즈마 특성에 많은 영향을 미친다. 이때 준 중성 상태의 플라즈마에서 음전하 밀도는 양전하 밀도와 같으며 특히 음전하가 모두 전자인 플라즈마에서는 $n_e \cong n_i \cong n$ 이고, 이 경우 n 을 플라즈마 밀도라 한다. 일반적으로 Saha 방정식을 이용하여 플라즈마(HTP일 경우) 밀도를 구할 수 있다. 하지만 저온 플라즈마(LTP)일 경우 플라즈마의 밀도는 더욱 복잡한 양상을 보일 수 있다 [9-11].

열 플라즈마를 예로 들면 밀도는 기본적인 분포함수로부터 구할 수 있다. 온도 T_e 인 전자집단이 속도 V_e 를 가질 경우 분포함수는 맥스웰분포에 의존하며 식 (2-2)로 나타낼 수 있다.

$$f(v_e) = 4\pi \left(\frac{m_e}{2\pi k_B T_e} \right)^{3/2} v_e^2 \exp\left(-\frac{m_e v_e^2}{2k_B T_e}\right) \quad (2-2)$$

여기서 m_e 는 전자 질량, k_B 는 볼츠만 상수(1.38×10^{-23} J/K)를 말한다.

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} f(v_e) dv_e \quad (2-3)$$

분포함수 $f(v_e)$ 는 단위체적당 v_e 와 $v_e + dv_e$ 사이의 속도를 가지는 입자수를 나타내기 때문에 이 분포함수로부터 식 (2-3)을 이용하여 플라즈마 밀도를 구할 수 있게 된다 [9-11].

3.2 플라즈마 온도

플라즈마는 거시적으로 보면 중성기체와 비슷한 운동을 보인다. 따라서 플라즈마는 중성기체의 온도를 정의할 경우와 마찬가지로 열평형 상태인 기체의 운동론과 같이 해석하고 있다.

충분하게 긴 시간 동안의 온도를 정의하기 위하여 전자들끼리 평균 충돌시간보다 훨씬 긴 시간으로 천천히 변화하는 현상을 대상으로 하여 전자온도를 정의하기로 가정한다면, 열평형상태에 있고 충분히 천천히 변화하는 플라즈마 속에서 전자집단은 중성인 이상기체일 경우와 마찬가지로 취급할 수 있게 된다.

이러한 전자분포(맥스웰분포)에 대한 온도를 정의하기 위하여 평균 운동에너지와 온도와의 관계를 고려할 수 있다. 따라서 열역학측면에서 이상기체의 평균 운동에너지와 온도와의 관계인 식 (2-4)로 표현할 수 있게 된다.

$$E_{av} = \frac{3}{2}k_B T_e \quad (2-4)$$

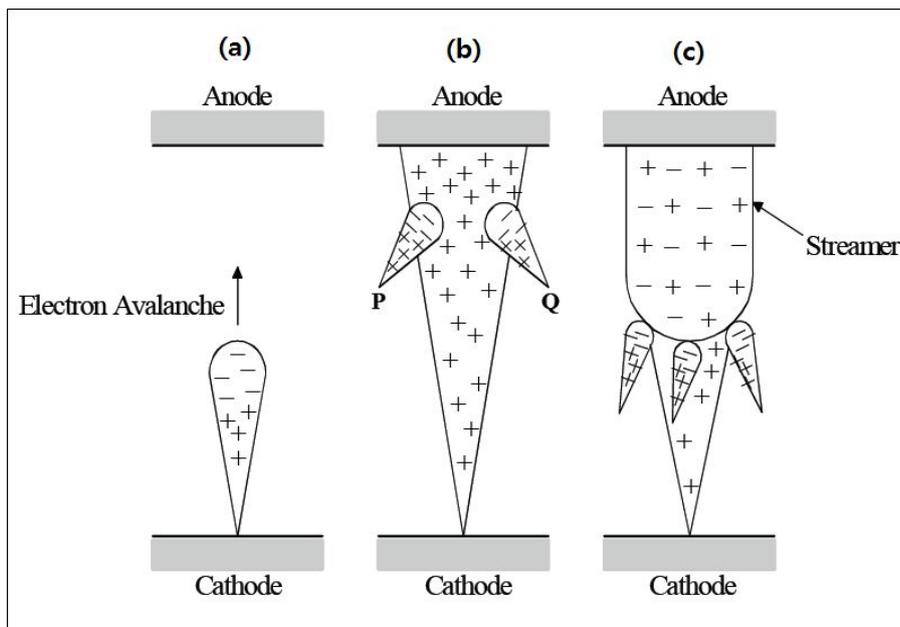
또한, 식 (2-4)에서 플라즈마 내의 전자의 온도(T_e)와 평균 운동에너지(E_{av})는 서로 밀접한 관계가 있어서 서로 값을 바꾸어서 환산이 가능하다.

만약 플라즈마 내부에서 전자온도와 이온온도가 같아서 온도분포가 균질성(homogeneous)이며 등방성(isotropy)이라고 가정한다면 그 측정들이나 해석이 비교적 간단하게 되고, 해석된 온도가 바로 플라즈마 온도가 되게 된다. 그러나 그렇지 못할 경우 전자온도와 이온온도가 서로 다른 온도에 관한 맥스웰분포를 갖는다. 이렇게 서로 다른 온도분포를 가지게 되는 원인은 주로 전자와 이온들의 운동과 충돌이 각기 다르기 때문이고, 자기장이 존재할 경우에도 달라질 수 있다. 즉 이온과 이온, 전자와 전자의 충돌 확률이 이온과 전자 또는 이온이나 전자와 중성입자들 사이의 충돌 확률보다 클 경우에 비균질성(inhomogeneous)이 나타나므로 서로 다른 맥스웰분포를 갖게 된다. 또한 자기장이 존재하는 곳에서 전자나 이온의 운동은 자기장 방향으로의 성분과 자기장과 수직인 방향의 성분이 서로 다르기 때문에 맥스웰분포도 다르게 되고 온도의 이방성(anisotropy)이 유도되는 경우도 발생한다 [11].

일반적으로 낮은 압력의 저온 플라즈마는 전자의 온도는 상대적으로 높지만 이온이나 기타 중성입자들의 온도가 낮은 플라즈마를 뜻한다. 전체 기체밀도에 비해 전자의 밀도는 매우 낮고 전자의 열용량의 작기 때문에 전자에 의한 에너지의 이동은 매우 작다고 볼 수 있다. 현재 사용되는 공정용 플라즈마의 경우에는 플라즈마의 온도는 수만 도(K)이다. 이는 플라즈마의 전체적인 온도가 높다는 것을 의미하지는 않는다.

4. 플라즈마 방전이론

4.1 스트리머 방전



[그림 6] 스트리머 방전 개념도

Townsend의 방전 이론으로 설명하기 곤란한 현상들을 L. B. Loeb와 J. M. Meek 등의 전극 사이의 공간전하효과를 고려한 스트리머 이론으로 만족할 만한 결과를 보여주었다. [그림 6]에서 평행한 전극 간격 l cm인 P 기압의 기체 중에 전기장 E 를 인가할 때 E/P 가 충분히 크면 음극에서 나온 n_0 개의 전자는 x m를

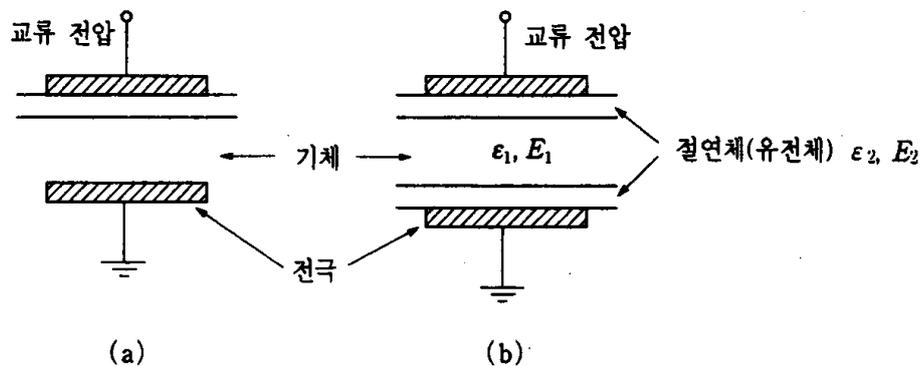
이동하였을 때, 그 전자의 수는 이온화 상호작용(α)에 의해서 $n_0e^{\alpha x}$ 개가 된다. 양이온의 이동속도는 전자에 비해 약 10^3 배정도가 느려 전극사이를 이동하는 전자사태의 뒤쪽에는 양이온의 공간전하가 생기게 된다. 이러한 공간전하는 새로운 전기장 E_r 을 형성하게 되고, 이 분포는 전자사태의 선단부분에서는 외부 전기장 E 와 같은 방향을 향하게 되어 결국 더해져서 전기장은 $E+E_r$ 이 된다. 후단부분에서는 $E-E_r$ 가 되어, [그림 6]과 같이 방사형의 전기장을 형성하게 된다. 전자사태가 양극에 도달할 때에는 전자는 양극으로 흘러가고 양이온만이 [그림 6]의 (b)와 같이 원추형태로 남게 된다. 그리고 전자사태의 선단을 이루고 있던 밀도가 높은 이온화 기체로부터 방사되는 광자로 인하여 광전자가 발생하게 되고, [그림 6]의 (c)와 같이 여러 개의 전자사태가 일어나게 된다. 전자사태 배후에 남은 양이온은 주 전자사태에 의해 생긴 공간전하를 강화시켜 스트리머(streamer)를 형성하게 되고, 추가 전자사태를 일으키며 점차 음극으로 접근하게 된다. 결과적으로는 전자와 양이온의 밀도가 거의 같은 밀도로 존재하는 플라즈마를 생성하게 된다. Meek는 전자사태에서 스트리머 전환은 전자사태 내의 양이온 공간전하에 의한 전기장이 외부에서 인가된 전기장과 같은 크기가 되었을 때 발생한다는 경험에 바탕을 둔 가정 하에 양이온은 지름 $2r$ 의 구 내부에 전하 Q 로 일정하게 분포한다고 보고 플라즈마의 전압을 계산하려고 하였다. 양이온의 공간전하 Q 에 의한 구 표면에서의 전기장 E_r 은 식 (2-5)를 통해 얻을 수 있다. 여기서 P 는 압력이고, x 는 간격이다 [12][13].

$$E_r = 5.27 \times 10^{-7} \frac{n_0 \alpha e^{\alpha x}}{\sqrt{(x/P)}} \quad (2-5)$$

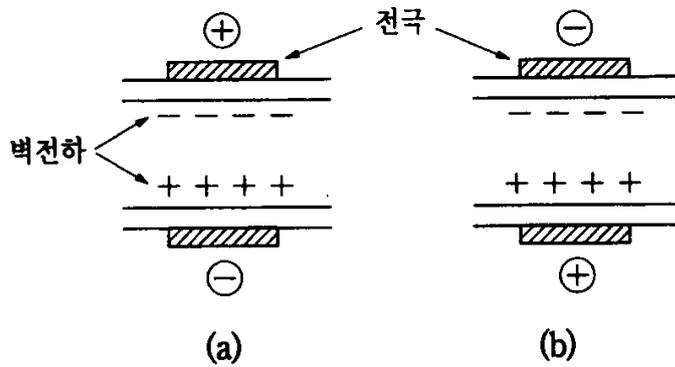
4.2 배리어 방전

[그림 7]과 같이 두 개의 전극에서 한쪽 또는 양쪽을 절연체로 감싸서 전극 간에 직접 방전이 일어나지 않도록 하고 교류전압을 인가하여 발생된 기체방전을 배리어 방전(barrier discharge)이라 한다. 기체와 고체의 유전율을 각각 ϵ_1 , ϵ_2 라고 하고 고체중의 전계를 E_2 라 하면 기체중의 전계 E_1 은 평행 평판 전극인 경우

$E_1 = (\epsilon_2/\epsilon_1)E_2$ 로 주어진다. 일반적으로 기체 절연과피 전압은 고체보다 낮고 $\epsilon_1 < \epsilon_2$ 이므로 절연내력이 약한 기체에 강한 전계가 가해지는 것이 되어 기체 쪽이 먼저 절연과피를 일으킨다. 전극사이에 1기압 이상의 기체를 채워 교류 고전압을 인가하면 전계와 평행한 방향으로 무수히 많은 가느다란 전류의 흐름이 발생하는데 이 전류의 흐름이 앞에서 언급한 스트리머 방전에 의한 것이다. 스트리머의 전하는 전극에 흘러들어가지 않으므로 [그림 8]과 같이 고체 표면에 축적되는데 이것을 벽전하(wall charge)라 한다. 벽전하가 증가해 기체속의 전계가 감소하면 방전은 중단되나 다음 반 사이클에서는 [그림 7]과 같이 전극의 전계와 벽전하의 전계방향이 일치하므로 전기장세기는 증가하여 전극간의 방전 전기장의 크기가 충족되면 절연과피가 일어나 micro-discharge streamer가 전극 판 사이에서 전 면적에서 발생하게 된다. 또한 한번 방전이 일어나면 그 후에는 낮은 전압에서도 방전을 유지할 수 있게 된다 [12][14].



[그림 7] 배리어 방전 전극 구조

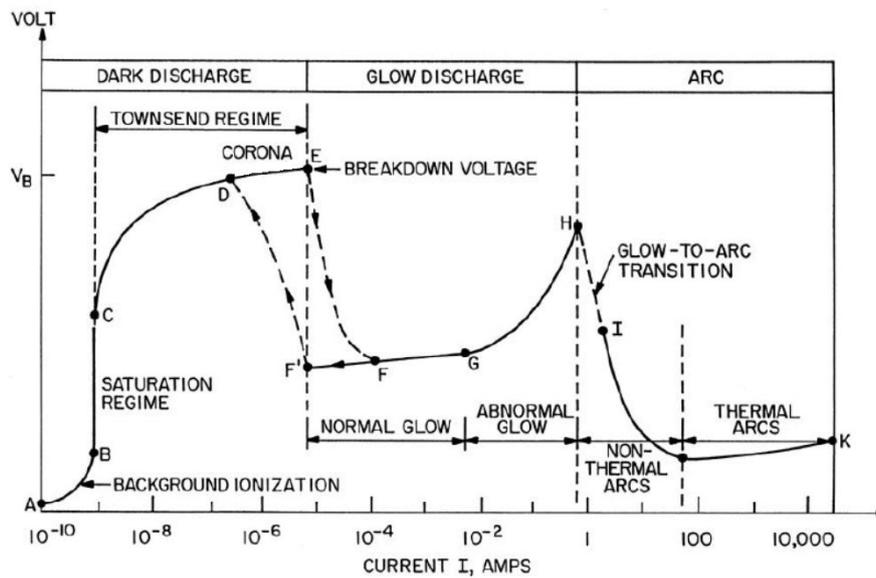


[그림 8] 벽전하의 영향

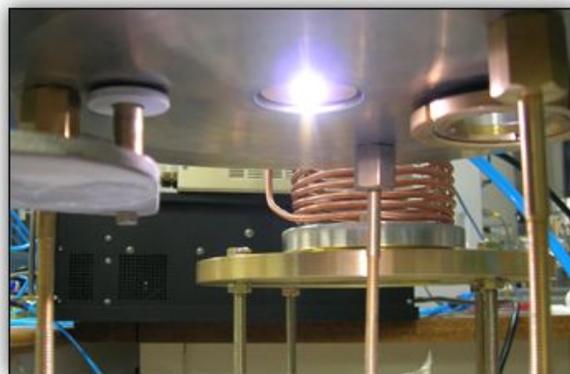
4.3 아크 방전

보편적으로 평행평판 전극 사이에 기체를 주입하고 DC전압을 인가해 점차 증가시키면 전류값은 [그림 9]와 같이 비선형적으로 변화한다. [그림 9]에서 E점으로부터 전기적 절연과괴가 일어나게 되면 정상 글로우 방전(normal glow discharge) 영역으로 전이하게 된다. 그리고 전류가 F점에서 G점까지 증가함에 따라, 음극 표면에서 플라즈마 점유 부분이 점점 증가하여 마침내는 G점에서 음극의 전체가 플라즈마에 점유되고, 비정상 글로우 방전(abnormal glow discharge) 영역 G-H에서는 전류값이 증가함에 따라 전압이 증가한다. H점에서는 음극표면에서의 전류밀도가 음극을 가열하여 백열광을 낼 정도까지 커지게 되고 결국 불연속적인 glow-to-arc transition을 일으키게 된다. 이 불연속 전이 후에 방전은 I점과 K점 사이에서 안정되며 아크 방전을 일으키게 된다. 이 구간에서는 전류값이 계속 증가하여 J점에서 전류값이 충분히 큰 값에 도달할 때까지 전압이 감소한다. 구간 I-J를 저온 아크 방전(non-thermal arc discharge) 영역이라고 하며, 이 영역에서는 전자, 이온, 가스 온도가 모두 다르다. 그리고 구간 J-K를 고온 아크 방전(thermal arc discharge) 영역이라 하며 이 영역에서는 플라즈마가 열적 평형상태가 되어 전자, 이온, 가스의 온도가 거의 일치하게 된다 [15].

대기압에서 external circuit resistance가 낮은 경우에는 [그림 9]의 과정을 통해 양 전극사이에서 고온 아크 방전(thermal arc discharge)을 발생할 수 있다. 일반적으로 아크방전이 발생할 경우 매우 큰 전류가 흐르게 되며 대략적으로 10 V 정도에서 1 A 이상의 전류값을 갖게 된다. 이러한 큰 전류값을 통해서 대략 10000 K 정도의 매우 큰 열에너지를 방출하게 된다 [16]. [그림 10]처럼 토치형태로 설계 할 경우 아크방전을 통해 플라즈마를 jet 형태로 발생시킬 수 있게 된다. 현재 이러한 아크 방전은 여러 형태로 응용되어 다양한 분야에 사용되고 있다.



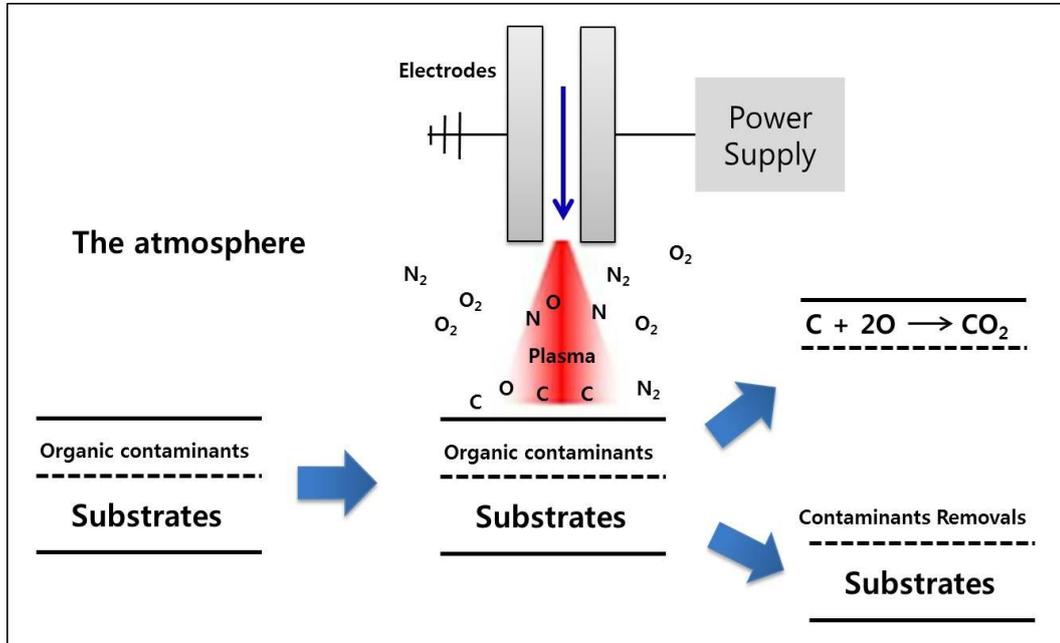
[그림 9] DC 방전의 전류-전압 특성 [17]



[그림 10] DC Arc Plasma Jet

5. 플라즈마표면처리

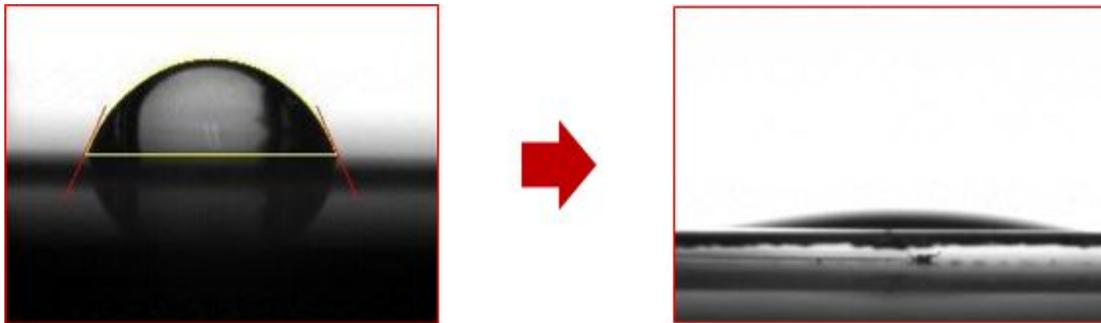
5.1 플라즈마표면처리 원리 및 응용



[그림 11] Plasma Surface Treatments

다양한 플라즈마소스를 갖고 기판을 표면처리하면 플라즈마 내부에서 생성되는 반응성 높은 다양한 라디칼이 기판에 충돌하게 된다. 충돌 후 기판표면의 갖고 있는 surface free energy가 변하거나 플라즈마 내부에서 형성되는 극성작용기로 인해서 기판표면의 친수성 또는 소수성과 같은 특성을 갖게 된다. 대기압에서 플라즈마를 발생시킬 경우 질소가스에 의해 amino group(-NH₂)가 형성되어 기판이 소수성을 갖게 하거나, 플라즈마 처리 중에 산소와 반응하여 hydroxyl group(-OH), carboxyl group(-COOH) 등을 통해 친수성을 갖게 한다. [그림 11]에 나타낸 것과 같이 플라즈마표면처리는 기판표면에 있던 오염 유기물이 화학적 결합을 유도하거나 촉진시켜 CO₂와 같은 휘발성 물질로 합성하여 제거하는 효과도 있어 다양한 분야에 응용되어질 것으로 기대된다. [그림 12]는 플라즈마 표면처리를 함으로써 친수성 향상을 도모한 표면처리 전과 후의 contact angle 비교사진이다.

플라즈마표면처리 관련연구가 활성화됨에 따라 산업적으로 응용되어 재료의 표면에너지를 높이거나 반응성을 높이는데 사용되고 있다. 주로 폴리머 또는 금속 박막코팅에 대해 적용되어 왔으나, 최근에는 진공분위기를 필요로 하지 않는 대기압 플라즈마의 실제 생산공정자동화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 대기압 플라즈마를 이용한 표면특성의 개선 및 표면 세정효과에 대한 연구가 진행되고 있다 [18].



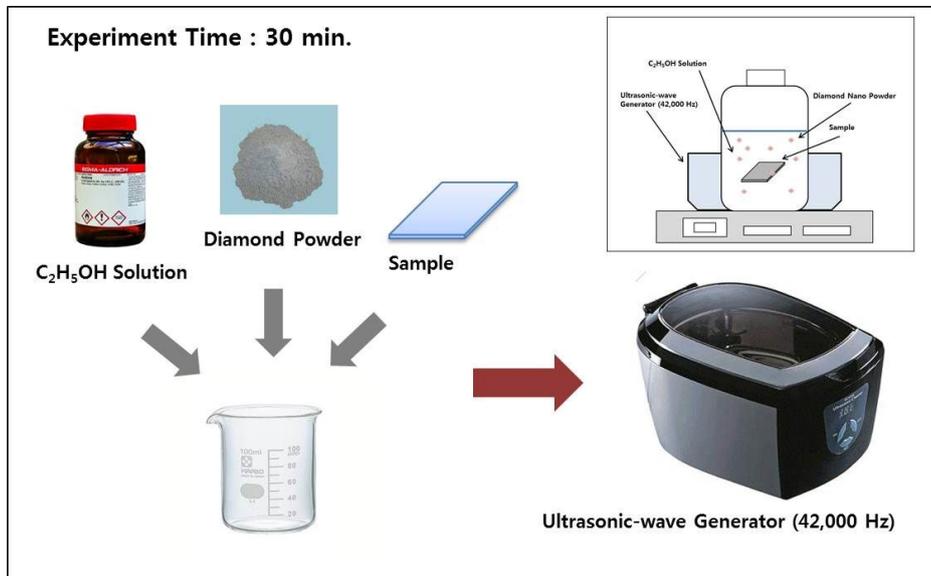
[그림 12] 플라즈마표면처리 전·후 Contact Angle 비교

Ⅲ. 플라즈마표면처리 장치 및 결과

1. 다이아몬드 시드처리

본 연구에서는 PECVD기법을 이용하여 다이아몬드를 증착하였다. 전처리과정 없이 PECVD기법을 이용하여 다이아몬드를 증착할 경우, 다이아몬드의 초기 핵생성 밀도가 매우 낮아 다이아몬드 증착률이 현저하게 감소하게 된다. 따라서 증착공정 전에 다이아몬드 핵생성 밀도를 높이는 전처리과정을 실행하였다.

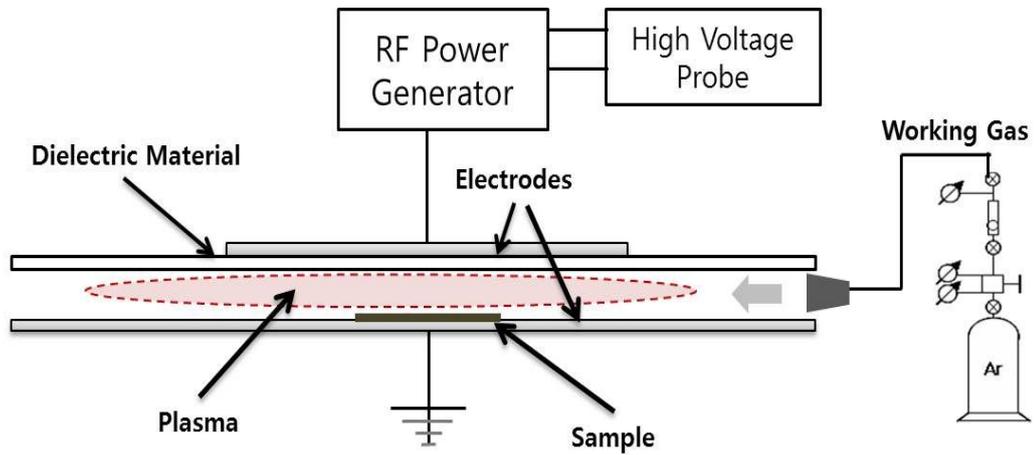
세라믹샘플 표면에 다이아몬드 핵생성 밀도를 증가시키기 위해서 다이아몬드 파우더를 C_2H_5OH 용액에 넣은 후 초음파발생기 (42,000 Hz)를 이용하여 30분 동안 샘플을 전처리를 하였다. 전처리 비율(C_2H_5OH : 다이아몬드 파우더)은 50 ml : 0.01 g로 고정하였다. 전처리에서 사용된 다이아몬드 파우더는 10 nm(TEM) 크기의 Sigma-Aldrich사 제품을 사용하였다. [그림 13]은 전처리 실험 과정을 나타내었다.



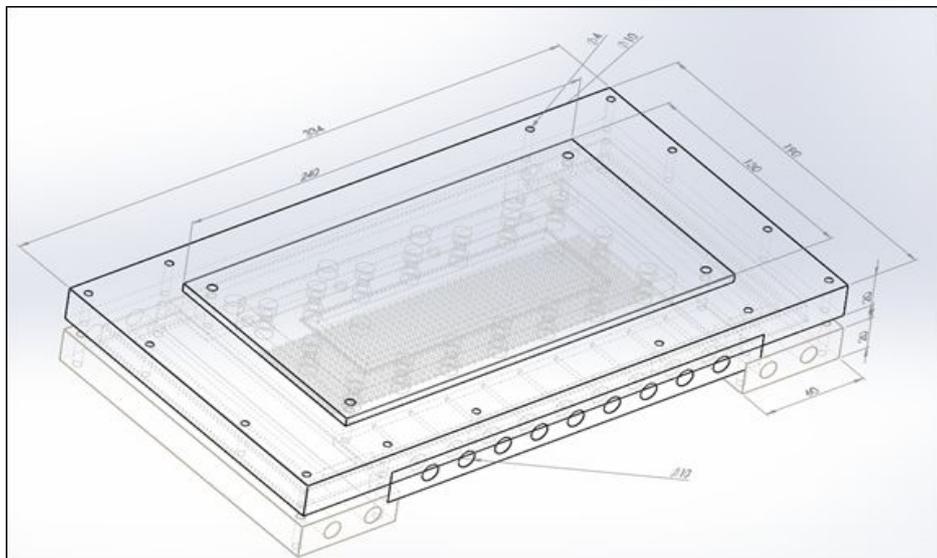
[그림 13] 다이아몬드 시드처리 과정

2. 플라즈마표면처리

2.1 플라즈마표면처리 시스템



[그림 14] Dielectric Barrier Discharge 개략도



[그림 15] Dielectric Barrier Discharge 장치의 도면

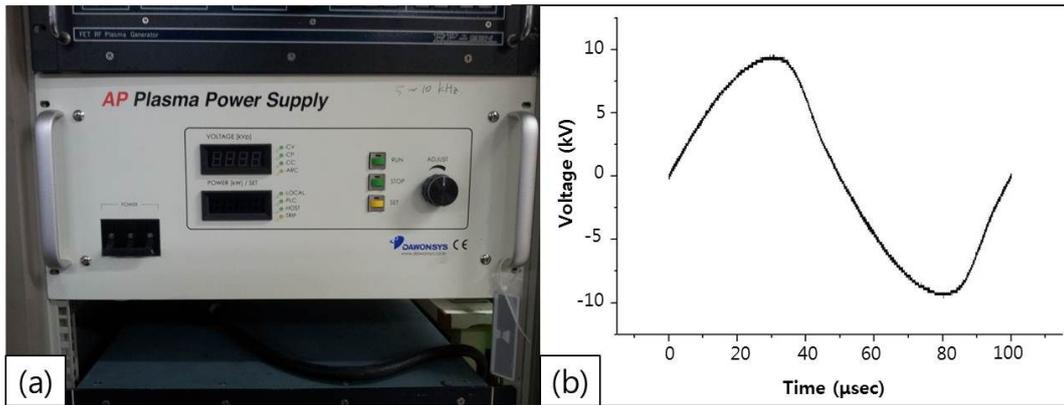


[그림 16] Electrodes with water cooling system

다이아몬드 박막 개선을 위한 플라즈마표면처리를 위하여 [그림 14]와 같이 DBD(Dielectric Barrier Discharge) 시스템을 구성하였다. [그림 15]는 이번 실험을 진행하기 위하여 직접 설계한 DBD 시스템의 설계도면이다. 하부전극은 구리판(290 × 138 mm)을 사용하였으며 상부전극은 알루미늄 재질(200 × 90 mm)로써 [그림 16]과 같은 수냉각(증류수 사용) 방식을 사용하여 플라즈마로부터 발생되는 열을 제거하여 안정적으로 플라즈마를 발생시킬 수 있도록 개발하였다. 유전체로는 두께 2 mm의 Al_2O_3 세라믹을 사용하였으며 전극간 거리를 5 mm를 두어 플라즈마 생성을 유도하였다.

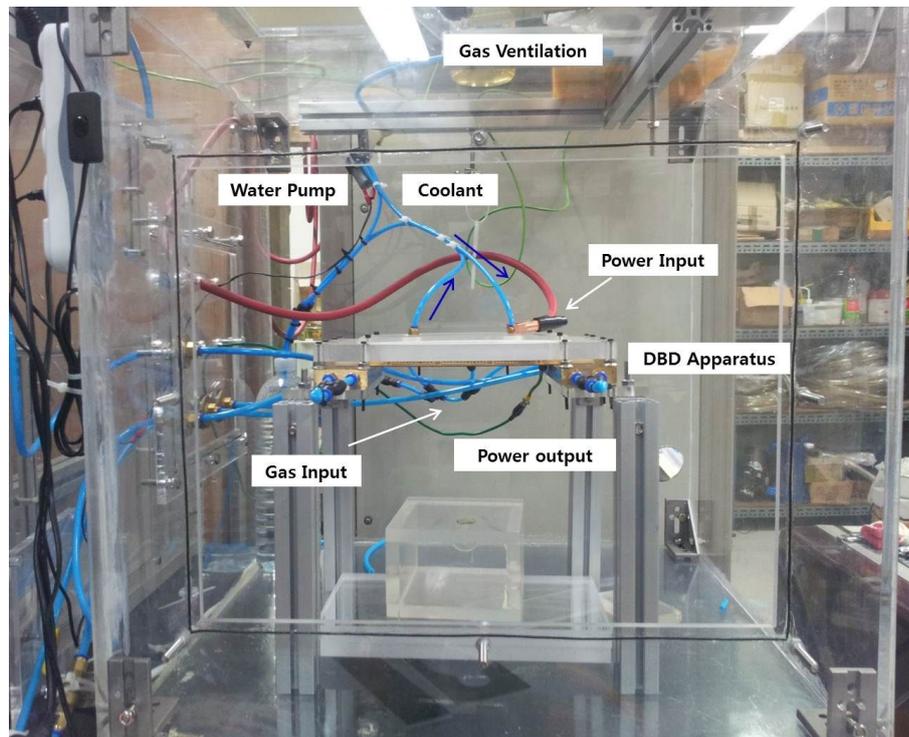
전원공급장치로는 [그림 17]과 같은 고전압 정현판 출력을 내는 발진기를 갖춘 Dawonsys사의 AP PLASMA POWER SUPPLY를 사용하여 DBD 실험장치에 RF전력을 공급하여 대기압에서 플라즈마를 발생시켰다.

기체주입은 표면처리를 위한 반응 가스를 두 전극사이로 최대한 균일하게 주입하기 위하여 기체 주입관을 9개 파트로 나누어 기체를 주입하도록 설계하였다. 또한 [그림 30]의 (1)과 (3) 그림과 같은 ICDS사의 FM-30VP MFC-Control Unit을 이용하여 KNH사의 Aera FC-980 MFC를 조절함으로써 표면처리를 위한 반응 가스(Ar)의 정확한 유량을 공급하였다.



[그림 17] (a) AP PLASMA POWER SUPPLY (b) 작동시간에 따른 전압의 변화

2.2 Apparatus Operation



[그림 18] Experimental Installation of DBD System in the fume hood

플라즈마표면처리 공정은 대기압에서 실행함으로써 인체에 유해한 O_3 및 여러 radical이 발생하게 된다. 이에 따른 사고를 방지하기 위하여 플라즈마표면처리

공정을 직접 제작한 Fume Hood에서 실험을 진행하였다. [그림 18]은 플라즈마 표면처리를 하기위한 실험적 시스템의 사진이다. 아크릴을 이용하여 Fume Hood를 700 x 700 x 700 mm의 크기로 제작하였으며 상부에 환풍기를 설치하여 발생하는 유해기체를 외부로 배기하였다.

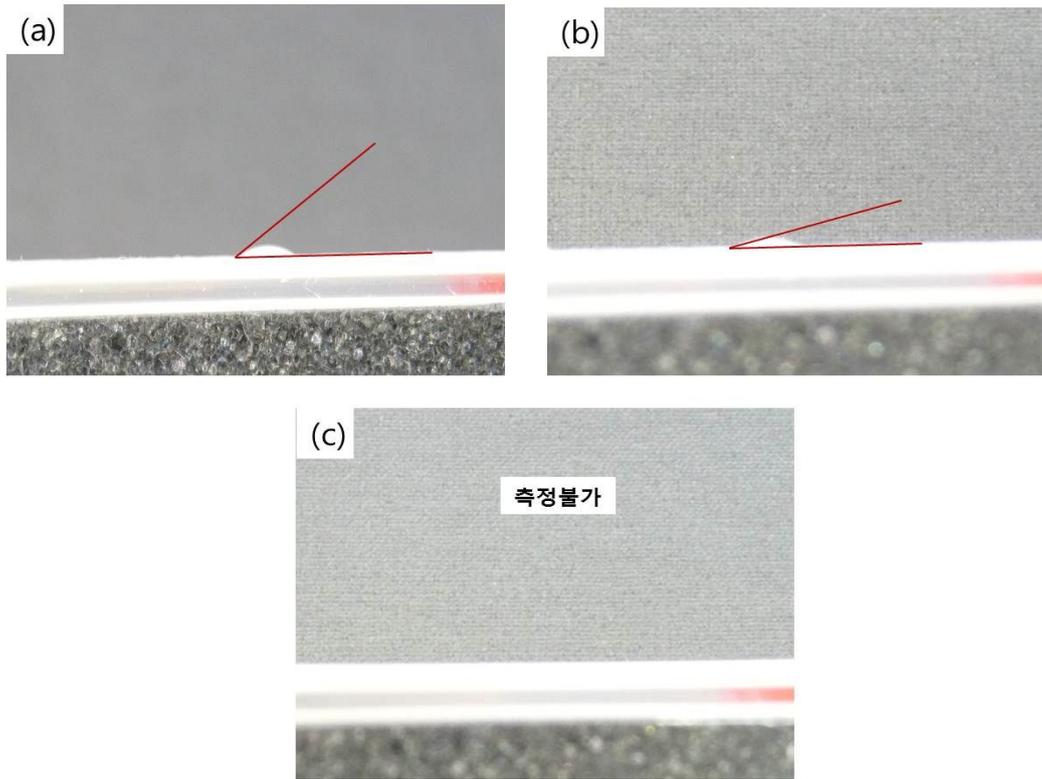
표면처리 샘플은 Al₂O₃ 세라믹(15 x 5 mm)을 이용하였고, <표 3>와 같이 공정 시간을 변화시켜 플라즈마표면처리의 실험변수로 사용하였다.

<표 3> 플라즈마표면처리 공정변수

Sample No.	Ar 가스 유량(sccm)	전극 간격(mm)	Power(kW)	시간(min.)
1	2000	5	2	0
2				5
3				10
4				15

3. 플라즈마표면처리 실험결과

DBD방전을 통한 플라즈마표면처리의 결과를 분석하기위한 첫 번째 방법으로 표면처리 샘플표면에 물방울을 떨어트린 후 샘플표면과의 contact angle을 측정하였다. [그림 19]과 [그림 23]은 Power 2 kW, 전극간격 5mm, Ar가스 유량 2000 sccm의 실험 고정변수를 주고 플라즈마표면처리 후 contact angle을 측정한 결과이다. 플라즈마표면처리 시간이 증가함에 따라 contact angle의 감소하는 경향을 보였다. 플라즈마표면처리 시간이 5분 이상 넘어갈 경우 측정이 어려울 정도로 contact angle이 감소하였다. contact angle이 감소는 친수성 향상을 의미한다.



[그림 19] Contact angle 결과: (a) 플라즈마표면처리 전, (b) 플라즈마표면처리 (공정시간: 1 min.), (c) 플라즈마표면처리 (공정시간: 5 min.)

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (3-1)$$

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{0.5} + 2(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{0.5} \quad (3-2)$$

두 번째 방법으로써 측정된 contact angle을 Owen's Method를 이용하여 surface free energy의 변화율을 조사하였다. 먼저, [그림 20]을 통해 contact angle의 각 성분을 알 수 있으며 샘플의 surface free energy는 접촉각의 관계식 (3-1), (3-2) 및 <표 4>로부터 유도할 수 있다 [19][20].

식 (3-1)에서 γ_s^d , γ_s^p 는 샘플표면의 dispersion과 polar 성분 값을 의미하고, γ_s 는 샘플의 surface free energy를 나타낸다. 일반적으로 샘플의 surface free energy를 구하기 위해서는 두 가지 이상 액체를 이용하여 liquid drop의 contact

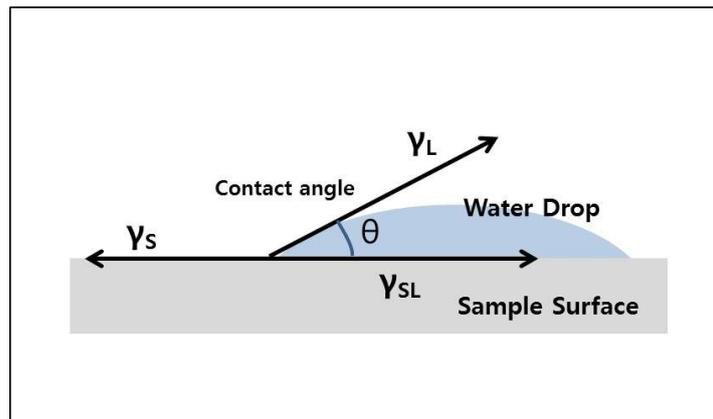
angle을 측정함으로써 두 액체의 값으로 유도된 연립방정식을 통해 surface free energy의 각 성분을 구한다. 하지만 이번 실험에서는 surface free energy를 정량화하는 것이 아니라 surface free energy 증·감 여부를 검증하여 플라즈마표면 처리의 효과를 알아보기 위함이다. 따라서 유도식 (3-4)를 통해 surface free energy(ζ)를 정의하고 변화율을 구하여 분석하였다. 식 (3-4)를 유도하기 위하여 식 (3-2)와 <표 4>를 이용하여 식(3-3)을 구하였다.

$$(21.8\gamma_s^d)^{0.5} + (51\gamma_s^p)^{0.5} = \frac{72.8(1 + \cos\theta)}{2} \quad (3-3)$$

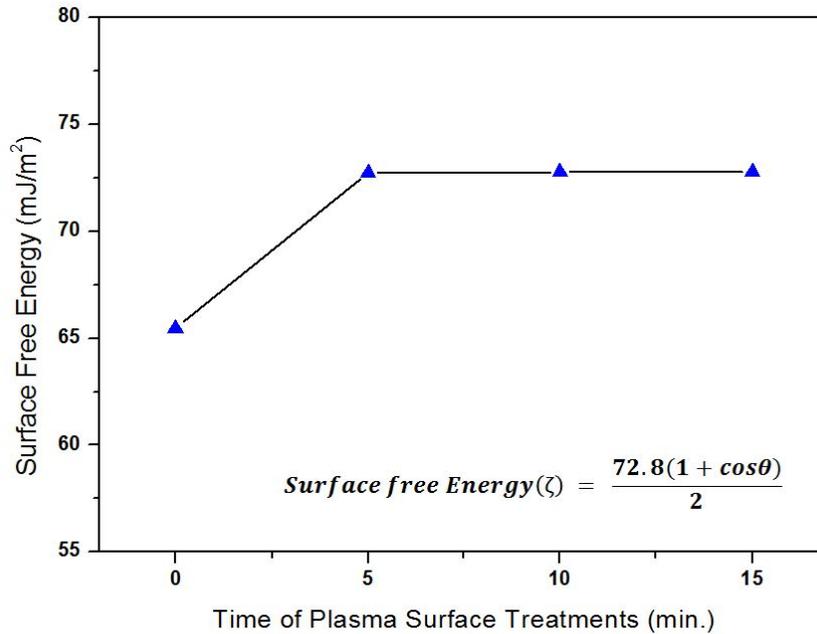
$$\zeta = \frac{72.8(1 + \cos\theta)}{2} \quad (3-4)$$

<표 4> 증류수의 Dispersion(γ_L^d), Polar(γ_L^p), Free Energy(γ_L) 값 [19]

Component	γ_L^d [mJ/m ²]	γ_L^p [mJ/m ²]	γ_L [mJ/m ²]
Distilled Water	21.8	51.0	72.8



[그림 20] Contact angle 측정 성분



[그림 21] Surface Free Energy vs 플라즈마표면처리 시간

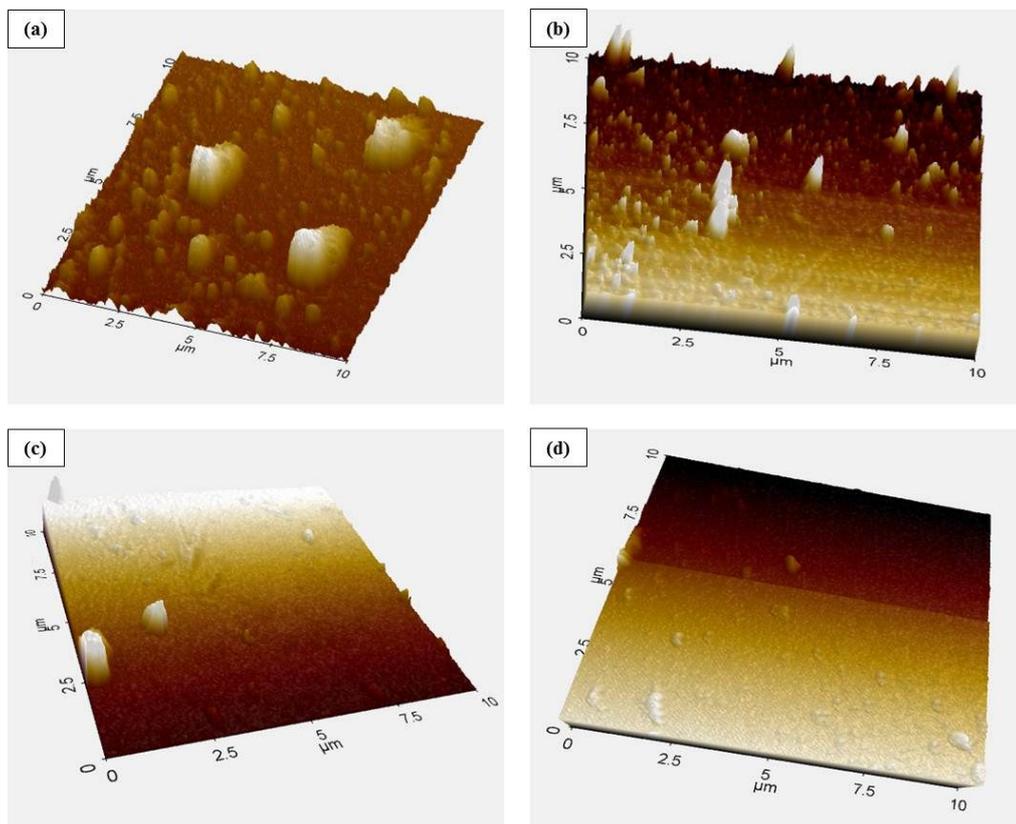
[그림 21]은 식 (3-4)를 통해 측정된 contact angle에 대한 surface free energy를 그래프로 나타낸 것이다. 플라즈마표면처리 시간이 5분 경과까지는 표면에너지가 지속적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 증가된 surface free energy를 갖는 샘플표면에 다이아몬드박막을 증착할 경우 증착속도를 향상시킬 것으로 기대된다. 하지만 표면원자의 결합에너지의 증가는 대기 중의 수분이나 기체와의 결합율도 증가함을 의미한다 [21]. 따라서 샘플표면의 surface free energy 상승 효과를 다이아몬드박막 실험에 적용하기 위해서는 플라즈마표면처리 직후 다이아몬드증착공정을 실행해야함을 알 수 있다.

플라즈마표면처리 5분 이후부터는 surface free energy의 큰 변화가 없는 것을 그래프를 통해 알 수 있다. 따라서 contact angle 측정값 측면에서는 플라즈마표면처리를 위한 최적시간은 5분으로 판단된다.

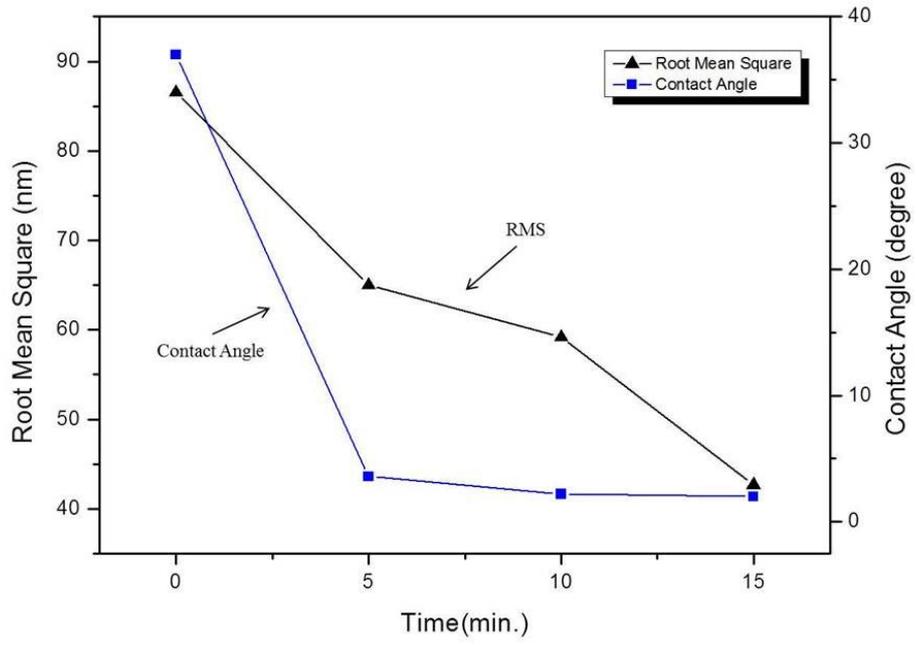
마지막으로 플라즈마표면처리 효과를 알아보기 위하여 AFM(Atomic Force Microscopy)분석을 하였다. [그림 22]는 Power 2 kW, 전극간격 5mm, Ar가스 유량 2000 sccm의 실험 고정변수를 주고 플라즈마표면처리 후 AFM을 측정한 결과이다. 플라즈마표면처리 전 샘플은 다이아몬드증착 시 핵생성 밀도를 높이기

위한 다이아몬드 나노파우더로 인해서 샘플의 surface roughness가 매우 거침을 확인할 수 있다. 반면 플라즈마표면처리 시간이 증가할수록 표면이 점차적으로 유니폼하게 향상되는 것을 [그림 22]를 통해 알 수 있다.

[그림 23]은 플라즈마표면처리 시간에 따른 contact angle과 surface roughness의 RMS(Root Mean Square) 값을 나타낸 것이다. 플라즈마표면처리 시간이 증가함에 따라 두 특성 모두 감소하는 경향을 보임을 알 수 있다. surface roughness의 경우 플라즈마표면처리 시간에 따라서 지속적으로 개선됨을 보이거나 contact angle의 경우 공정시간이 5분에서 이미 최적화 조건을 보인다. 따라서 공정의 시간적 측면에서 플라즈마표면처리 시간이 5분이 효율적이라고 사료되어 플라즈마표면처리 시간을 5분으로 정하여 다이아몬드증착실험에 적용하였다.



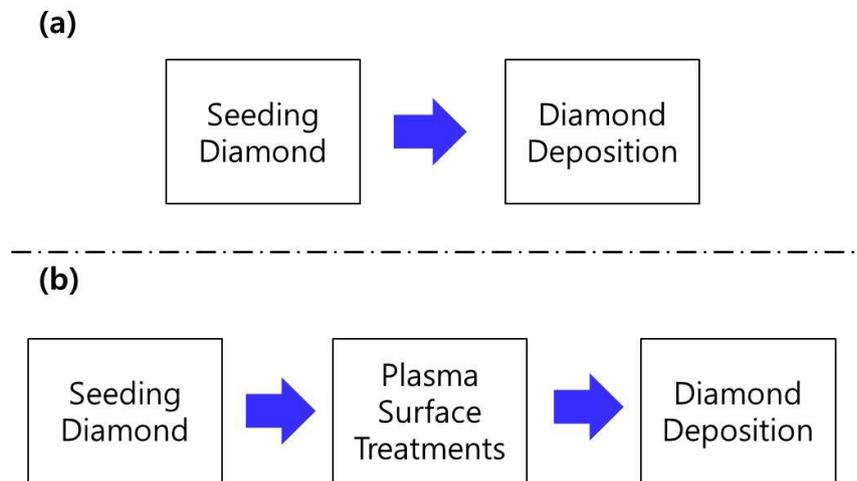
[그림 22] 플라즈마표면처리 AFM 결과: (a) 플라즈마표면처리 전, (b) 플라즈마표면처리 (공정시간: 5 min.), (c) 플라즈마표면처리 (공정시간: 10 min.), (d) 플라즈마표면처리 (공정시간: 15 min.)



[그림 23] Contact Angle and Root Mean Square of Surface Roughness vs the processing time

IV 다이아몬드 증착실험 및 결과

다이아몬드의 우수한 특성 때문에 절삭공구나 반도체 기판 등에 응용하기 위하여 오래 전부터 관련 연구가 활발히 진행되고 있다. 따라서 다이아몬드 증착 공정은 이미 메뉴얼화되고 정형화 되어있다. [그림 24]에서 (a)가 현재 PECVD를 통한 전형적인 다이아몬드 증착공정이다. 이번 실험에서는 증착된 다이아몬드의 여러 조건들을 향상하기 위하여 [그림 24]의 (b)와 같이 다이아몬드 시드처리 후 플라즈마표면처리 공정을 추가적으로 시행하여 그 효과여부를 비교분석하였다.



[그림 24] (a) 전형적인 다이아몬드 증착공정 (b) 박막조건 향상을 위한 다이아몬드 증착공정

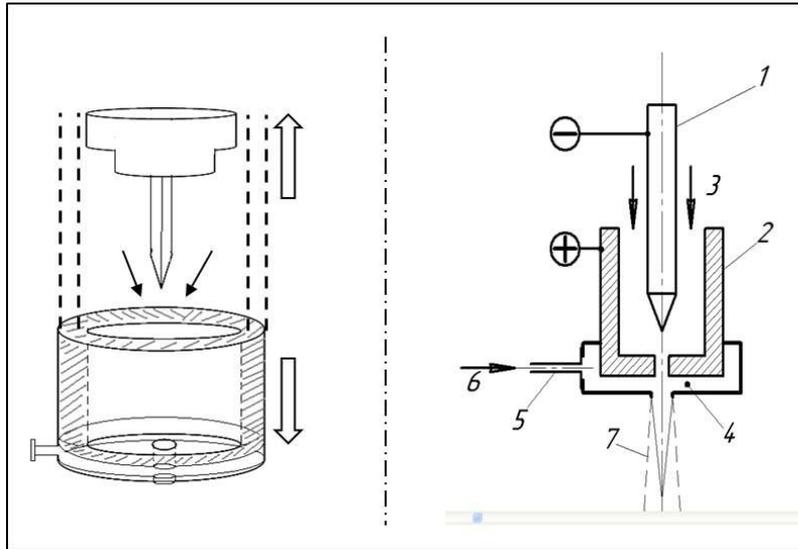
1. 다이아몬드 증착

1.1 DC Arc Plasmatron

다이아몬드를 증착하기 위해서 연구실에서 개발한 DC Arc Plasmatron을 이용하여 PECVD기법으로 다이아몬드를 증착하였다. 아크 방전은 전압을 인가 할 경우 기체가 이온화 되어 전자와 이온이 생성되고 아울러 열까지 생성되는 고온의 플라즈마를 말한다. 아크 방전은 고온의 열 때문에 열전자가 음극으로 공급되는

양이 증가하여 음극과 양극간의 전위차가 작은 형태를 보이고 글로우 방전보다 빛의 더 밝으며 전류밀도 또한 높다.

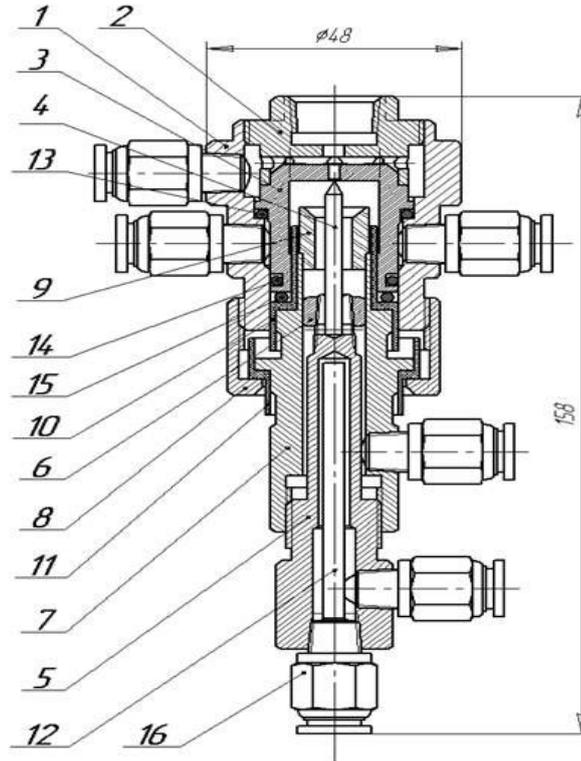
실험에 사용된 플라즈마 발생장치의 기본 구성은 [그림 25]에서 보이는 바와 같이 열전자 방출 봉형 음극과 수냉식인 노즐형 양극이다.



[그림 25] T-type Plasmatron의 개념도 (1. Tungsten cathode; 2. Nozzle; 3. Argon gas supply; 4. Plasma interaction channel; 5. Reaction gas channel; 6. Reaction gas supply; 7. Plasma jet)

음극과 동축인 양극유로에 90°로 연결된 기능유로 노즐 형을 이룬다. 이러한 구조의 선택은 1차적으로 플라즈마 방전의 개시영역이 기능유로와 분리되도록 하여 반응이 일어날 때 전극의 오염을 막을 수 있게 하는 것이다. 아울러 플라즈마트론의 양극 침식율(erosion rate)을 열음극 수준으로 낮추기 위해서 양극점의 전류밀도를 낮추었다. DC Arc Plasmatron은 음극주변에 보호기체(Ar)을 도입하는 관을 두고 반응성 기체(CH₄, H₂)를 공급하는 관을 DC Arc Plasmatron 하부에 설치되는 구조를 갖고 있다. 장치에 가동은 DC Arc Plasmatron에 냉각시스템을 구동하여 냉각수를 흘려보내고, 기체공급관을 통하여 보호기체를 공급을 시작으로 전원공급장치에서 DC Arc Plasmatron에 전력을 공급하면 아크점화기가

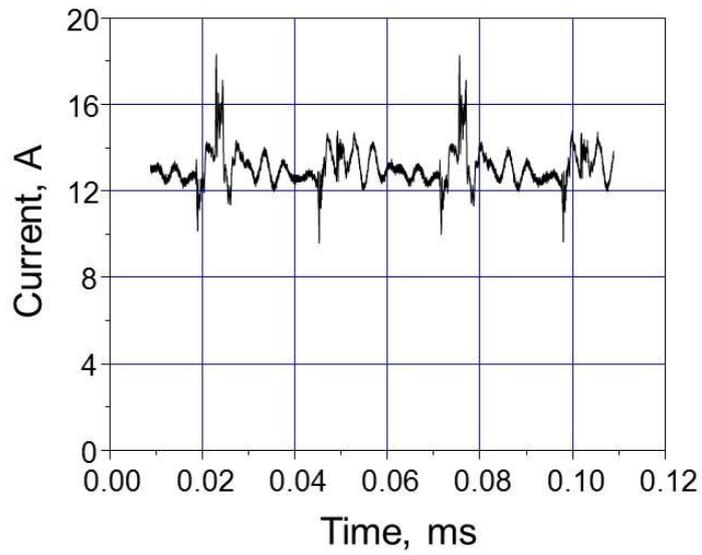
구동하여 음극과 양극 사이에 방전이 시작되고 플라즈마가 발생하게 된다. 발생된 플라즈마는 노즐을 통해 jet 형태로 샘플에 분사하여 증착공정을 하게 된다. [그림 26]은 연구실에서 개발한 DC Arc Plasmatron의 도면이다.



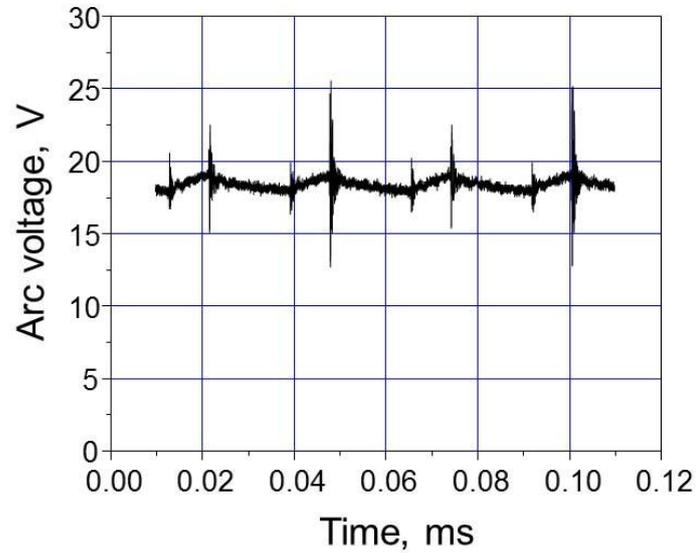
[그림 26] DC Arc Plasmatron 도면

1.2 전원공급장치

플라즈마트론의 전원으로는 90 V, 350 A 출력의 Inverter DC TIG 용접기 (MICRO 350X)를 사용했다. 이 전원장치에는 아크 방전 개시를 위한 고전압 고주파 발진기가 붙어 있다. 이 전원의 전류파형을 [그림 27], 전압파형을 [그림 28]에 나타내었다. 전압과 전류에는 교류성분이 나타나고 있지만 그 크기가 작아서 전원으로 사용 가능 하였다. 20 kHz에 해당하는 노이즈는 방전개시용 고전압 펄스의 영향이다 [22].

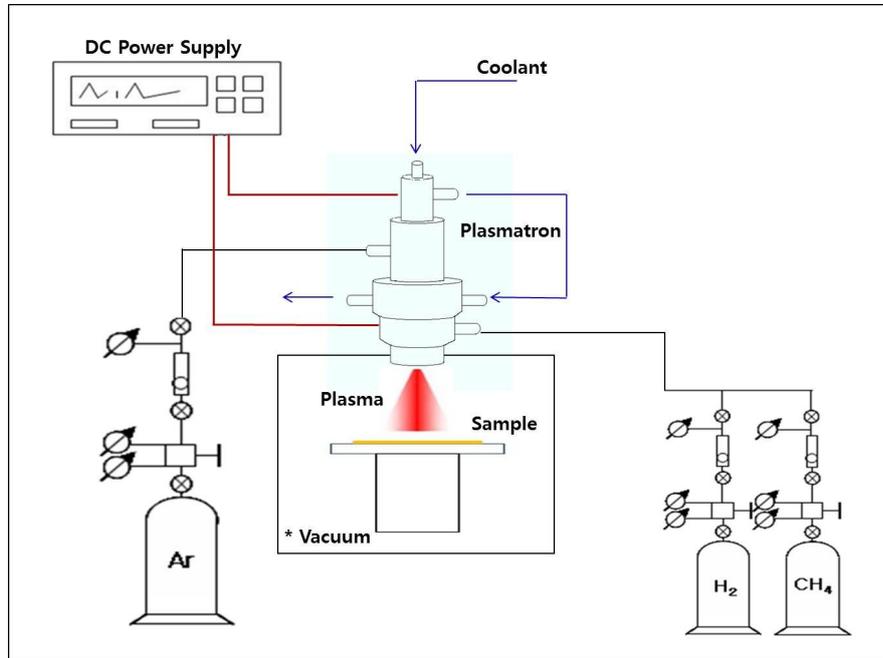


[그림 27] Osillograph trace of the average current $I \sim 12.5$ A at $R = 0.7 \Omega$ from the MICRO 350X power source [22]



[그림 28] Osillograph trace for the average arc voltage $U \sim 18$ V (for a current of $I = 40$ A from the MICRO 350X power source; Anode hole = 2.5 mm; Air = 20 nl/min) [22]

1.3 다이아몬드 증착 실험구성



[그림 29] 다이아몬드 증착실험 구성도

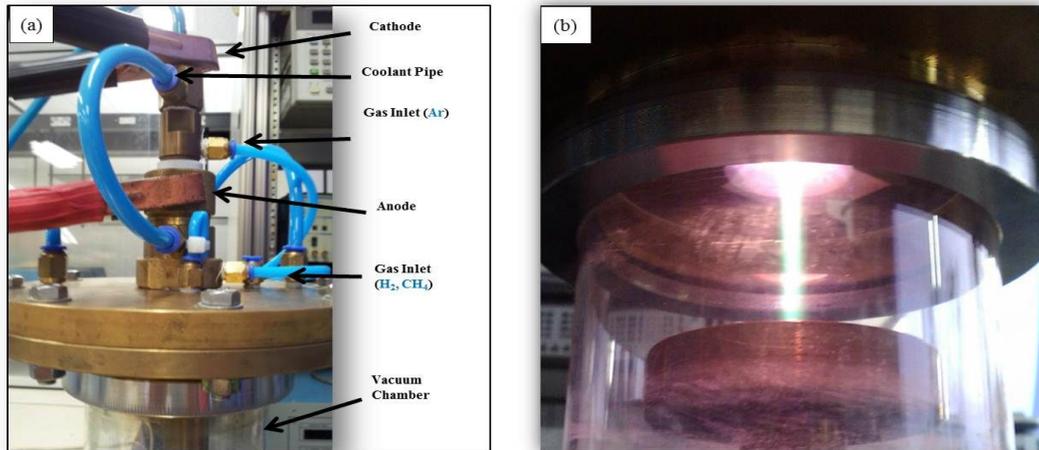


[그림 30] (1) Aera FC-980 MFC, (2) Alcatel 2012A 펌프, (3) FM-30VP MFC-Control Unit, (4) MICRO 350X 전원공급장치

[그림 29]는 DC Arc Plasmatron을 이용하여 다이아몬드증착을 하기위한 실험의 간략한 구성을 나타낸 것이다. 실험에 사용한 플라즈마 발생원은 개발한 DC Arc Plasmatron을 사용하였고, 전원공급장치는 MICRO 350X을 사용하여 DC Arc Plasmatron에 DC전력을 공급하였다. 또한 실험에 사용되는 반응가스 등 정확한 유량을 공급하기 위해 ICDS사의 FM-30VP MFC-Control Unit을 이용하여 Advanced Energy사의 Aera FC-980 MFC를 조절하며 실험을 하였다. 증착작업 조건을 향상시키고, 불순물로부터 오염을 방지하기 위해서 직경 100 mm의 Quartz관을 이용하여 진공(1 kPa)에서 실험을 진행하였다. 실험에 사용된 진공펌프는 Alcatel 2012A 로터리펌프(Pumping Speed: 311 L/min.)를 사용하였다. 이번실험에서 사용된 다이아몬드증착 공정변수를 <표 5>에 표기하였다. [그림 30]은 실험에 사용한 장치들의 사진이고, [그림 31]은 다이아몬드증착을 위해 사용한 DC Arc Plasmatron과 발생된 플라즈마의 사진이다.

<표 5> 다이아몬드증착 공정변수

Sample No.	Seeding	Plasma Surface Treatments for 5 minutes.	Time (minute)
1	Yes	No	15
2	Yes	No	30
3	Yes	No	45
4	Yes	No	60
5	Yes	Yes	15
6	Yes	Yes	30
7	Yes	Yes	45
8	Yes	Yes	60
Constant parameter	Power : 500 W, CH ₄ /H ₂ flow ratio : 1/100 (1%), Ar flow rate : 2000 sccm, Working pressure : 0.5 kPa, Distance between a plasmatron nozzle and a substrate : 5 mm, Substrate Temp.: 500 °C		



[그림 31] (a) DC Arc Plasmatron (b) 플라즈마 발생사진

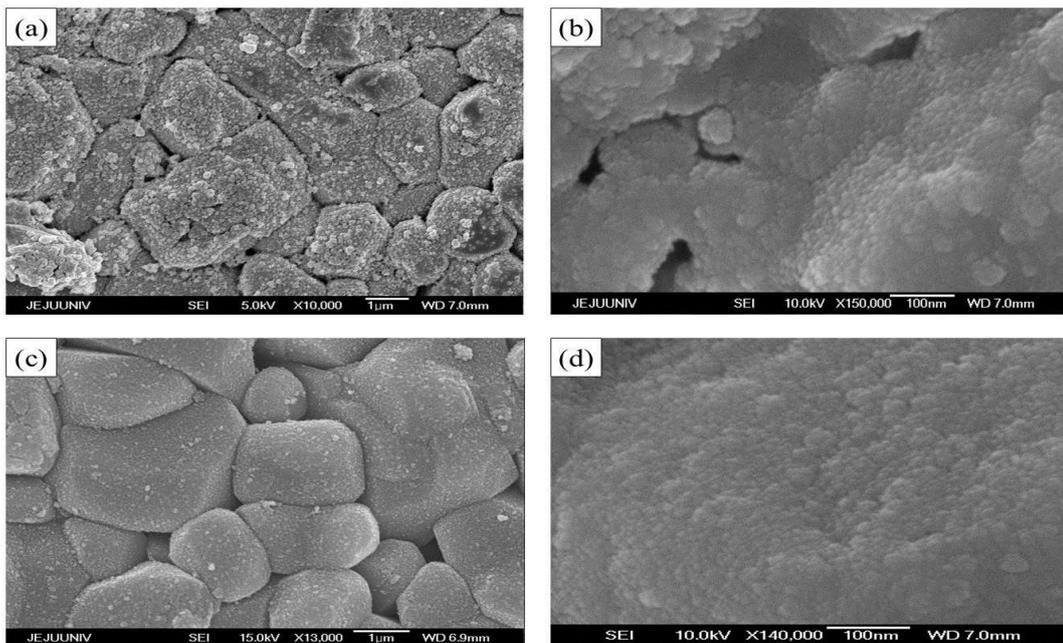
2. 다이아몬드 증착 실험결과

2.1 다이아몬드 표면분석

증착된 다이아몬드박막의 표면특성을 조사 위하여 SEM(Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 분석을 하였다. [그림 32]는 다이아몬드증착을 15분 동안 실행했을 때, 다이아몬드박막의 표면 SEM 사진이다. [그림 32]에서 (a)와 (b) SEM사진이 플라즈마표면처리를 하지 않은 상태에서 증착된 다이아몬드박막의 표면이고, (c)와 (d)가 플라즈마표면처리 과정을 거친 후에 증착된 다이아몬드박막의 표면사진이다. (b)와 (d) 사진을 통해 두 경우 모두 나노사이즈 다이아몬드 결정면을 가지고 있는 것을 확인할 수 있다. 반면 (a)와 (c) 표면사진을 비교를 통해 플라즈마표면처리를 함으로써 표면 전역에 균일하게 다이아몬드가 증착된 것을 볼 수 있다.

증착된 다이아몬드의 표면을 좀 더 정량적으로 비교 및 조사하기 위하여 AFM을 이용하여 증착된 다이아몬드표면을 측정하고 분석을 하였다. [그림 34]와 [그림 35]에 증착된 다이아몬드표면의 AFM 사진과 surface roughness 비교 그래프를 각각 나타내었다. 두 그림을 통해 증착된 다이아몬드의 surface roughness가

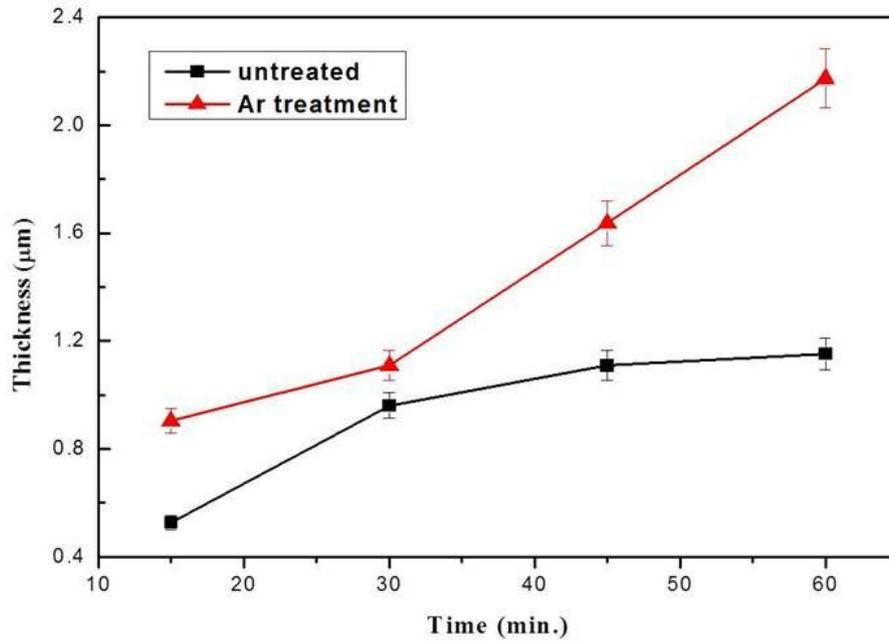
플라즈마표면처리에 의하여 개선되었음을 재확인 할 수 있다. 개선된 원인을 [그림 22]의 플라즈마표면처리 AFM 결과에서 찾을 수 있다. 일반적으로 다이아몬드의 성장은 주변의 환경(기판의 결정구조, 온도, 물질, 전위차) 등에 크게 의존하게 된다. 핵생성 밀도를 높이기 위한 전처리과정에서 다이아몬드 나노파우더를 샘플표면에 균일하게 분포시키기 위하여 초음파 발생기를 사용했음에도 불구하고 다이아몬드 나노파우더가 불균일하게 분포되어 있는 것을 [그림 22]의 (a) 결과를 통해 알 수 있다. 반면 플라즈마표면처리 후의 샘플표면은 다이아몬드 나노파우더가 균일하게 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 따라서 플라즈마표면처리를 함으로써 다이아몬드 나노파우더가 균일하게 분포되어 증착된 다이아몬드의 표면조건이 향상되었음을 추론할 수 있다.



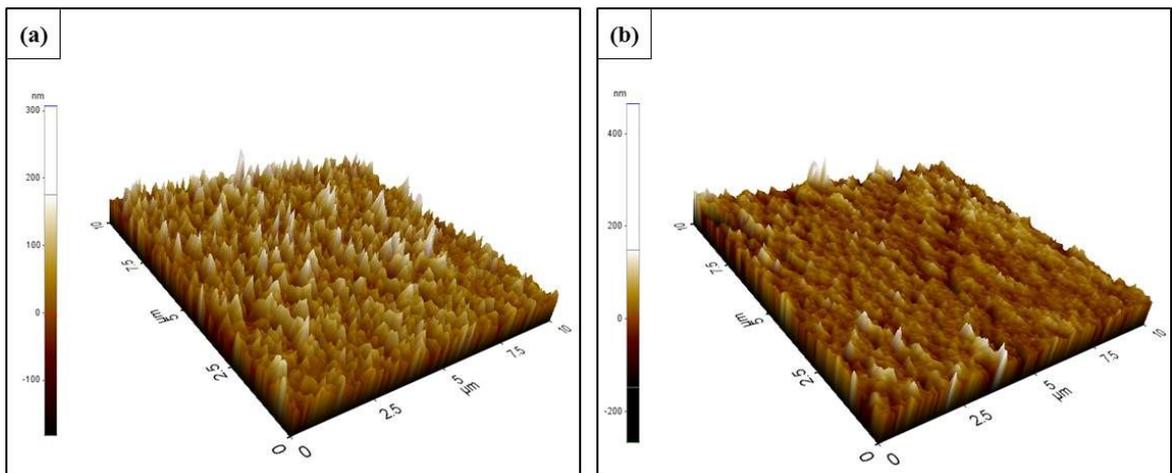
[그림 32] The SEM micrographs: diamond films on untreated substrates (a and b) and diamond films on substrates after plasma surface treatment (c and d)

SEM을 이용하여 cross-section view 모드로 증착된 다이아몬드의 두께를 15분 단위로 측정하여 증착률을 구하였다. 측정결과 플라즈마표면처리 후 다이아몬드 공정의 증착률은 $2.7 \mu\text{m/h}$ 을 보였다. [그림 33]은 두 경우의 증착률을 비교한 그

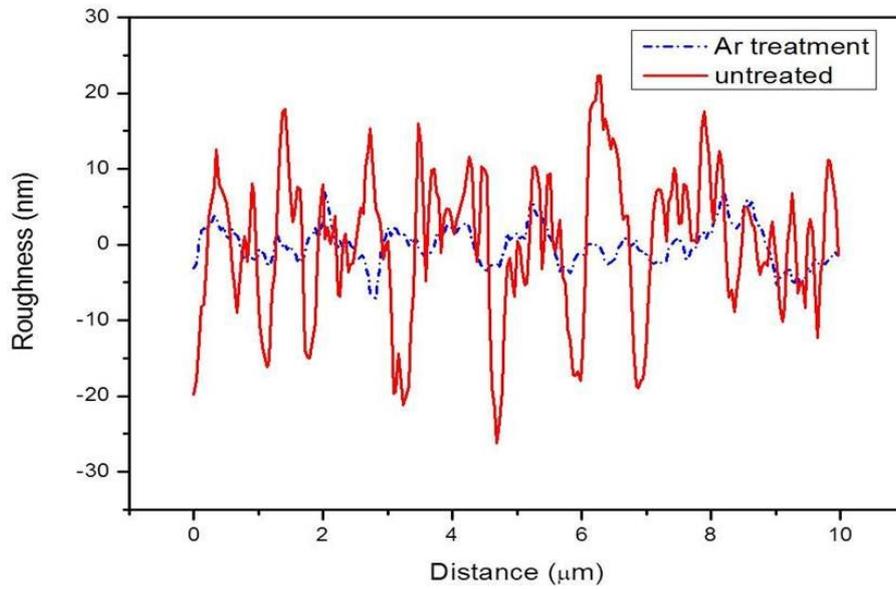
래프이다. 플라즈마표면처리를 함으로써 다이아몬드 초기 핵생성률과 증착률 두 경우 모두 증가되는 것을 확인할 수 있다. 플라즈마표면처리 이후 증가된 surface free energy로 인하여 샘플표면에 다이아몬드 핵생성률 증가에 기인하게 되고, 증착률 또한 증가하게 된 것으로 판단된다.



[그림 33] 다이아몬드 증착률 비교

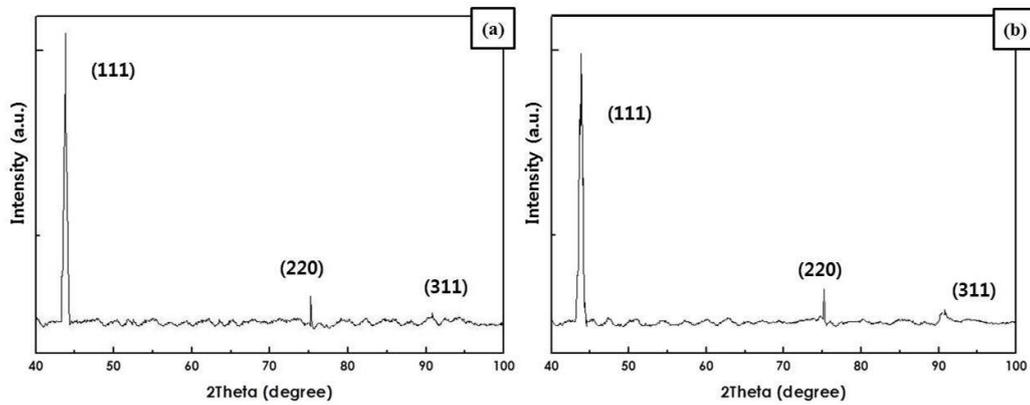


[그림 34] 다이아몬드증착표면 AFM 결과 : (a) On untreated substrates, (b) On substrates after Plasma Surface Treatments



[그림 35] 다이아몬드 박막의 Surface Roughness 비교

2.2 다이아몬드 결정분석



[그림 36] XRD 측정 결과: (a) On untreated substrates,
(b) On substrates after Plasma Surface Treatments

X-ray이 회절 및 산란되는 특성을 통해 증착된 다이아몬드의 결정구조를 분석하기 위하여 Rigaku Instruments C사의 XRD(X-ray Diffractometer)을 사용하여 회절패턴, 피크의 세기 등을 분석하였다.

[그림 36]은 <표 4-1>에 표기된 constant parameter를 이용하여 15분 동안 증착된 다이아몬드박막의 XRD 피크 사진이다. (a)는 전형적인 PECVD기법을 통해 증착한 다이아몬드박막의 XRD 피크 사진이고, (b)는 새롭게 고안된 방법을 통해 증착한 다이아몬드박막의 XRD 피크 사진이다. (a)와 (b) 두 경우 모두 (111) 결정면이 강세를 보이는 전형적인 CVD 다이아몬드 피크를 보임을 그래프를 통해 확인할 수 있다. 다이아몬드 박막에 대한 XRD 피크는 (111), (220), (311) 결정면에 대해 각각 43.8, 75.3, 90.4 에서 나타났다. 두 경우 다이아몬드의 결정면에 대한 XRD 피크를 비교해보면 거의 일치하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 플라즈마표면처리는 증착된 다이아몬드의 결정구조 향상에는 효과가 없는 것으로 판단된다.

현재까지 연구보고에 따르면 PECVD기법을 통해 증착된 다이아몬드의 결정구조나 결정크기에 영향을 주는 공정인자로는 hydrogen retention, 반응가스(CH_4)의 비율 및 농도, 기판에 인가된 음의 전압으로 파악되고 있다 [23-25].

2.3 C-H stretching 분석

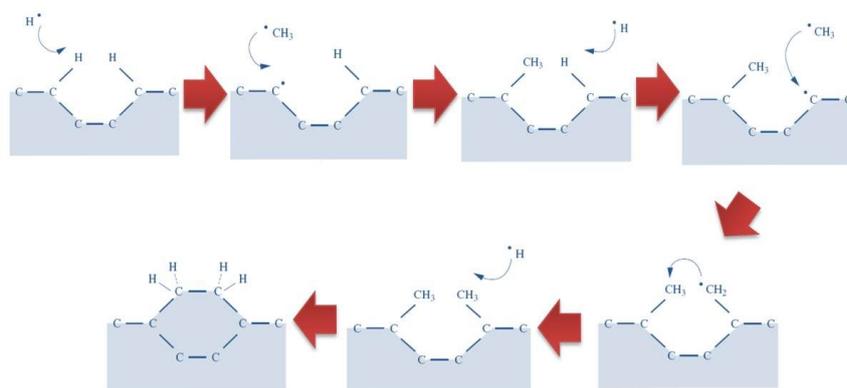
[그림 37]은 PECVD기법을 통한 다이아몬드증착 과정을 나타내고 있다. 플라즈마에서 이온화된 CH_3 라디칼인 경우 기판과 충돌하여 흡착되고, 다이아몬드 근원이 되는 C원자 수를 늘려나가게 된다. 반면 플라즈마에서 이온화된 H원자는 H_2 분자를 형성하기 위해서 기판에 증착된 CH_3 분자에서 H원자를 추출하는 역할을 하게 된다. 따라서 플라즈마 내부에 존재하는 CH_3 라디칼과 H원자의 [그림 37]과 같은 반복적인 화학반응을 통해 다이아몬드가 기판 위에서 성장하게 된다.

합성된 다이아몬드의 C-H stretching을 분석하기 위해서 (주)신코사의 FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer)을 이용하였다. 일반적으로 FTIR을 이용하여 다이아몬드의 C-H stretching을 분석 시에는 FTIR 스펙트럼의 2833 cm^{-1} 부터 2836 cm^{-1} 파장수영역을 분석한다. [그림 38]은 증착한 다이아몬드박막의 2750 cm^{-1} 부터 2950 cm^{-1} 파장수영역의 FTIR 스펙트럼이다. (a)는 표면처리 후 증착된 다이아몬드박막이 스펙트럼이고, (b)는 일반적인 PECVD기법을 통해 증착한 다이아몬드박막의 FTIR 스펙트럼이다. 두 스펙트럼에서 2833 cm^{-1} 과 2836 cm^{-1} 에서 생성되는 피크는 CVD 다이아몬드에서만 확인할 수 있는

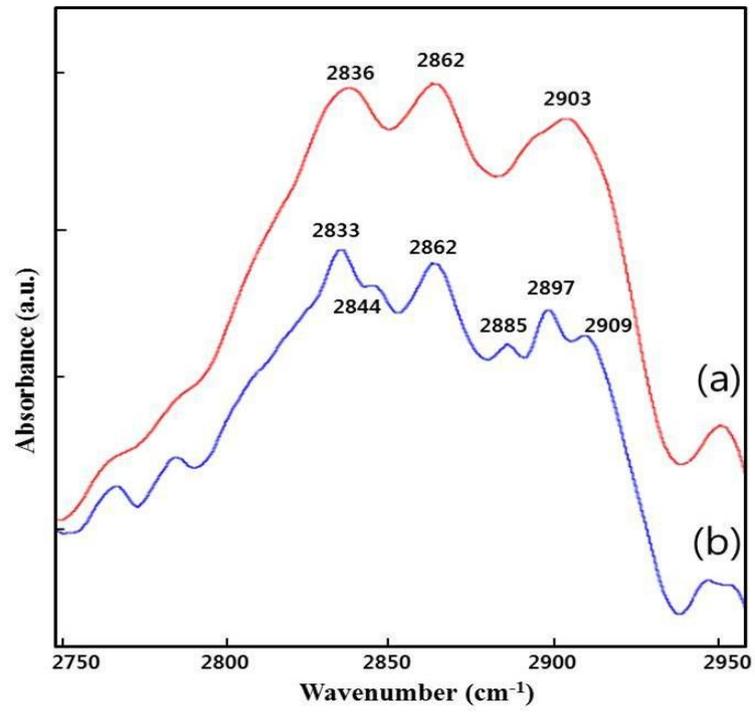
피크로써 증착된 박막이 CVD 다이아몬드임을 판단할 수 있다. 2862 cm^{-1} 과 2885 cm^{-1} 영역의 피크는 CH_2 symmetric stretching의 혼성오비탈 sp^3 와 CH_3 symmetric stretching의 혼성오비탈 sp^3 에 각각 기인하여 생성된 것이다. 그리고 2897 cm^{-1} 과 2903 cm^{-1} 에서 생성된 피크는 CH symmetric stretching의 혼성오비탈 sp^3 에 기인하여 생성된 것이다.

혼성오비탈 sp^3 인 경우 결합형태가 3차원 정사면체로 다이아몬드 구조에 가깝지만 혼성오비탈 sp^2 는 2차원형태로써 정삼각형에 가깝다. 일반적으로 CH_x 에 의한 혼성오비탈 sp^2 에 기인하여 생성되는 FTIR 스펙트럼의 피크는 2920 cm^{-1} 에서 2950 cm^{-1} 파장영역에서 생성된다. 이번실험에서 증착한 다이아몬드의 FTIR 스펙트럼에서는 거의 안 나타나고 있다. 결론적으로 증착된 박막은 무정형 탄소보다는 결정구조의 다이아몬드에 가깝다고 판단된다.

[그림 38]의 (b) 스펙트럼은 2844 cm^{-1} , 2909 cm^{-1} 과 같은 (a) 스펙트럼에서 형성되는 않는 피크를 갖고 있다. 이러한 피크는 박막에 함유된 불순물에 의한 것으로 연구되어 왔다 [26]. 불순물에 의해 오염된 샘플표면을 플라즈마표면처리를 통해 초기에 저감됨으로써 다이아몬드박막에 내포되는 불순물이 감소되어, (a) 스펙트럼이 (b) 스펙트럼과 차이를 보이는 것으로 판단된다. 이와 같은 실험결과를 통해서 플라즈마표면처리는 CVD 다이아몬드 특성 개선에 긍정적인 영향을 준다고 사료된다.



[그림 37] The reaction process occurring at the diamond surface leading to stepwise addition of CH_3 species and diamond growth [27]



[그림 38] FTIR측정 결과 : (a) On substrates after surface treatments (b) On untreated substrates

V. 결론

다이아몬드증착에 플라즈마표면처리가 어떠한 영향을 주는지 알아보기 위하여 2 kW급 DBD 장치를 개발하였다. 개발된 DBD 장치를 이용하여 Al_2O_3 세라믹 샘플에 플라즈마표면처리를 한 후 PECVD기법을 통해 다이아몬드를 증착하였다. 일반적인 방법과 플라즈마표면처리를 이용한 고안된 방법을 통해 합성된 다이아몬드샘플을 비교분석하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 내렸다.

1. 다이아몬드 시드처리 후에 플라즈마표면처리를 실행한 결과 샘플의 surface roughness가 크게 향상되고, surface free energy가 증가하였다. 또한 다이아몬드 증착을 위한 플라즈마표면처리 최적화 시간이 5분임을 도출하였다.
2. SEM분석을 통해 다이아몬드의 나노사이즈 결정면을 확인하였고, 플라즈마표면처리를 함으로써 다이아몬드의 초기 핵생성률과 다이아몬드 증착률($2.7 \mu\text{m/h}$)이 증가하는 결과를 얻었다.
3. 전처리로써 플라즈마표면처리를 실행한 결과 합성된 다이아몬드의 surface roughness가 크게 개선되는 것을 AFM과 SEM분석을 통해 확인하였다.
4. 합성된 다이아몬드의 XRD피크는 (111), (220), (311) 결정면에 대해 각각 43.8, 75.3, 90.4 에서 나타났다. XRD분석을 통해 플라즈마표면처리는 합성된 다이아몬드의 결정구조에는 거의 영향이 없음을 확인하였다.
5. 증착된 박막의 C-H stretching을 FTIR을 이용하여 분석하였다. 그 결과 amorphous carbon보다는 혼성오비탈 sp^3 에 기인하여 생성된 크리스탈 구조의 다이아몬드가 증착되었음을 분석하였다. 또한 플라즈마표면처리를 함으로써 합성된 다이아몬드에 내포된 불순물이 저감되는 것을 확인하였다.

다이아몬드박막 개선에 플라즈마표면처리가 상기 결론과 같은 긍정적인 영향을 주는 것을 확인하였다. 따라서 합성된 다이아몬드박막의 여러 조건을 개선함으로써 상업적으로 응용 가능하도록 실현성을 높여줄 것으로 사료된다. 특히 CVD 다이아몬드는 낮은 전기 전도율($10^{12} \sim 10^{16} \Omega \cdot m$)값을 갖고 있음에도 불구하고 높은 열전도율($\geq 1000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$)을 보이는 흔하지 않는 물질로써 관련분야에 적용 가능성이 클 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

- [1] 우종천, 신성철, 유건호, 이성익, 이재일, 홍승훈, 고체물리학 Vol.8, 범한서적
주식회사, p.16-17 (2007).
- [2] Liu, H. and D.S. Dandy, in Diamond Chemical Vapor Deposition:
Nucleation and early growth stage, 74-75: p.29-35 (1995).
- [3] Gielisse, P., in Diamond and Related Materials, 3(4-6): p.373-381 (1994).
- [4] Matsumoto S., Sato Y., Kamo M., Setaka N., Jpn. J. Appl. Phys., 21, p.183
(1982).
- [5] Matsumoto S., Sato Y., Kamo M., Setaka N., J. Mater. Sci., 17, p.3106
(1982).
- [6] 김태규, 김현수, 김익진, 대한기계학회 추계학술대회 논문집 p.23 (2006).
- [7] Davis, R.F., in Diamond Films and Coatings: Development, Properties and
Applications., Noyes Publications: Park RIDGE, NJ (1993).
- [8] Vladimir I. Gorokhovskiy, Surface & Coatings Technology, 194, p.300-318
(2005).
- [9] Kumthekar, M.W. and Ozkan, U.S., "Nitric Oxide Reduction with Methane
over Pd/TiO₂ Catalysts", J. Catal., Vol. 171, Issue 1, p.54-66 (1997).

- [10] 정진욱, 공정 플라즈마 기초와 응용, 청문각, p.8 (2008).
- [11] 박덕규, 플라즈마 물리공학, 청문각, 서울, p.9 (2005).
- [12] 林泉 저, 이덕출, 황명환 역, 고전압 플라즈마 공학, 동일출판사 (2003).
- [13] Ogura, M., Hayashi, M., Kage, S., Matsukata, M., Kikuchi, E., "Determination of active palladium species in ZSM-5 zeolite for selective reduction of nitric oxide with methane", Appl. Catal. B: Environmental, Vol. 23, Issue 4, p.247-257, (1999).
- [14] Nobuki sakikawa, "In situ Monitoring of Silicon Surfaces during Reative Ion Etching", Jpn. Appl. Phys. Vol. 37, p.409-412 (1998).
- [15] J. R. Roth, Industrial Plasma Engineering, Vol.1.: Principles, Institute of Physics Publishing, Bristol (1995).
- [16] Alexander Fridman, "Plasma Chemistry" Cambridge University Press, Vol 1, (2008).
- [17] J. R. Roth, Industrial Plasma Engineering, Vol.1.: Principles, Institute of Physics Publishing, Bristol (1995).
- [18] Kim, M. C., Yang, S. H., Boo, J. H. and Han, J. G., Surface & Coatings Technology, Vol. 173, p.249-258 (2003).
- [19] Shen Tang, Oh-June Kwon, Na Lu, Ho-Suk Choi, Surface & Coating Technology Vol. 195, p.298-306 (2005)

- [20] D.K. Owen, R.C. Wendt, *Journal of Applied Polymer Science* 13, p.1791 (1969).
- [21] Shen Tang, Na Lu, Sung-Woon Myung, Ho-Suk Choi, *Surface & Coating Technology* Vol. 200, p.5220 (2006).
- [22] H.J.Lee, V.Yu.Plaksin, V.A. Riaby, *Thin Solid Films* Vol. 515, p.5197 (2007).
- [23] N. Jiang, K. Sugimoto, K. Eguchi, T. Inaoka, Y. Shintani, H. Makita, A. 2Hatta, A. Hiraki, *Journal of Crystal Growth* 222, p.591 (2001).
- [24] Sh. Michaelson, O. Ternyak, A. Hoffman, *Applied Physics Letters* 90, 031914 (2007).
- [25] Yuta Matsushima, Takahiro Kurokawa, Tsuyoto Negishi, Takahiro Kawai, Takeyuki Suzuki, *Diamond and Related Materials* 19, p.1194 (2010).
- [26] C.J. Tang, M.A. Neto, M.J. Soares, A.J.S. Fernandes, A.J. Neves, J Gracio, *Thin Solid Films* 515, p.3539 (2007).
- [27] May, P.W., *Diamond thin films: a 21st-century material. Philosophical transactions of the royal society A*, 358, p.473-495 (2000).

감사의 글

논문이 막바지에 다다르고 ‘감사의 글’을 접하고 보니 지난 2년 동안 대학원 생활이 주마등처럼 눈앞을 스쳐 지나갑니다.

우선, 논문을 마치기 전까지 한결같이 함께 해주시면서 조언과 격려해주신 이현주 교수님께 진심으로 존경과 깊은 감사드립니다. 그리고 학위논문을 심사해주신 천원기 교수님, 목영선 교수님과 학부시절부터 가르침을 주신 에너지공학과 이윤준 교수님, 박재우 교수님, 김신 교수님, 정범진 교수님, 김남진 교수님께 감사드립니다.

“핵융합 및 플라즈마 응용연구실”에 처음 접할 때부터 항상 격려 해주신 지훈이형, 연구의 방향을 잃지 안도록 선생님이 되어준 상범이형, 조언을 아끼지 않는 민국이형, 세민이형에게 감사드립니다. 그리고 군소리 없이 항상 잘 따라준 종근이와 연구실 후배 민규, 승현이, 승율이, 수연이에게 너무 고맙다는 말을 전합니다. 또한 힘든 대학원 생활을 보내고 있는 동기 영준이형, 철규형, 경호, 윤정, 상웅, 명선, 응진, 원직이와 에너지학과를 위해 항상 힘써주시는 모용현 조교선생님 그리고 에너지공학과 모든 선후배님들에게도 감사드립니다.

항상 바쁘신 와중에도 실험장비 제작에 도움을 주신 재영정밀 김진홍 사장님, 실험물품 발주지원에 도움을 주신 양진비엘텍 진호형에게 감사드립니다. 또한 본 연구활동을 할 수 있도록 연구비 지원을 해주신 교육과학기술부에 감사드립니다.

마지막으로 언제나 저를 믿고 지켜봐주시는 아버지, 어머니 그리고 하나뿐인 내 동생 윤현이 정말 사랑하고 감사합니다. 저를 아껴주고, 사랑해주신 모든 분에게 이 논문을 드립니다.