

분자 동역학 전산모사에 의한 비정질 탄소 필름의 합성거동 연구

이승협 · 이승철 · 이규환 · 이광렬†

한국과학기술연구원 미래기술연구본부, 서울시 청량리 우체국 사서함 131, 130-650
(논문접수일 : 2002년 7월 22일)

Investigation of Amorphous Carbon Film Deposition by Molecular Dynamic Simulation

Seung-Hyeob Lee, Seung-Cheol Lee, Kyu-Hwan Lee, and Kwang-Ryeol Lee†

Future Technology Research Division,
Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul, 130-650, Korea
(Received July 22, 2002)

요 약

탄소 원자 간의 interaction potential로서 Tersoff에 의해 제안된 반 경험적인 potential을 이용하여 고경질 탄소박막의 합성 거동을 전산 모사하였다. 고에너지의 탄소원자를 diamond (100) 표면에 충돌시켜 고밀도의 비정질 탄소박막을 만들 수 있었으며, 전산모사에 의해 합성된 탄소 박막의 물성과 Shin 등이 발표한 filtered cathodic arc 공정에 의해 합성된 탄소의 물성을 비교하였다. ta-C 합성 실험에서 관찰된 바와 같이 최적의 에너지 영역에서 다이아몬드에 가장 유사한 물성의 필름이 합성되었으며, 이때의 입사원자 에너지인 50 eV 는 실험적으로 최적의 필름이 얻어지는 조건에서의 탄소이온 에너지와 유사하였다. 전산모사에 의해 합성된 박막은 비정질이었으며, 다이아몬드 lattice에 해당하는 short range order를 가지고 있었다. 그러나, 최적의 에너지 조건에서는 2.1 Å의 거리의 준안정 site에 탄소들이 많이 존재하는 것을 알 수 있었는데, 이는 필름 표면의 국부적 급냉효과가 최대가 되는 조건과 일치하였다. 이러한 결과는 다이아몬드상 카본필름의 합성에 있어서, 고 에너지의 탄소원자가 충돌하면서 발생하는 국소적인 열에너지의 증가가 가장 빨리 제거되는 조건에서 최적의 물성을 가지는 경질탄소 필름이 형성되는 것을 보여주고 있다.

주제어 : 다이아몬드상 카본, 분자동역학, 전산모사, 진공여과 아크 증착(FVA)

Abstract

Deposition behavior of hard amorphous carbon film was investigated by molecular dynamic simulation using Tersoff potential which was suggested for the interaction potential between carbon atoms. When high energy carbon atoms were collided on diamond (100) surface, dense amorphous carbon film could be obtained. Physical properties of the simulated carbon film were compared with those of the film deposited by filtered cathodic arc process. As in the experimental result, the most diamond-like film was obtained at an optimum kinetic energy of the incident carbon atoms. The optimum kinetic energy was 50 eV, which is comparable to the experimental observation. The simulated film was amorphous with short range order of diamond lattice. At the optimum kinetic energy condition, we found that significant amount of carbon atom were placed at a metastable site of distance 2.1 Å. By melting and quenching simulation of diamond lattice, it was shown that this metastable peak is proportional to the quenching rate. These results show that the hard and dense diamond-like film could be obtained when the localized thermal spike due to the collision of high energy carbon atom can be effectively dissipated to the lattice.

Key Words : Amorphous carbon, Molecular dynamics, Computational simulation, Filtered cathodic arc (FVA)

1. 서 론

비정질 경질 탄소 필름은 높은 경도와 우수한 광학특성 그리고 뛰어난 내마모 윤활 특성 및 화학적 안정성 등 독특한 물리화학적 물성을 가진 소재이다. 특히, 저온에서 합성이 가능하며, 표면 평활도가 우수하다는 장점으로 인해 절삭가공 공구로부터 디젤엔진 부품, 금형 및 다이, 초정밀 광학부품 및 정보저장 부품에 이르기까지 매우 광범위한 영역에서 소재의 표면물성 향상을 위해 적용되고 있다. 이중 진공여과 아크 증착법에 의해 합성된 tetrahedral amorphous carbon (ta-C) 필름은 다른 탄소 필름에 비해 sp^3 결합의 비율이 매우 높고, 경도가 60 - 90 GPa에 이르며, 우수한 광 투과성을 갖는 등 결정질 다이아몬드에 근사하는 우수한 물성을 가지고 있다. 특히 코팅 두께가 10 nm 미만인 극미세 박막의 응용분야가 확대되면서 기계적 특성이 뛰어나며 표면이 평활한 코팅층의 개발이 요구되고 있는데, ta-C 필름은 이런 조건을 충족시킬 수 있는 코팅재료로 평가되고 있다. 그러나 이 필름이 가지고 있는 높은 압축 잔류응력은 필름의 접착력을 저하시키는 주요 요인이 된다. 따라서 필름의 원자구조 제어를 통해 잔류응력과 물성을 조절하고 기판과 필름간의 계면을 제어하여 접착력을 증진시킴으로써, 필름의 안정성을 증진시키는 것이 매우 중요한 연구 분야이다.

일반적으로 박막재료의 원자결합구조와 물성의 관계를 이해하는 것은 박막 공정의 최적화와 응용기술의 개발을 위한 기초가 된다. 특히, 탄소는 실리콘과 달리 sp^1 , sp^2 , sp^3 hybridization이 모두 가능하기 때문에, 필름내의 화학결합 형태를 확인하는 것이 물성의 변화를 이해하는데 반드시 필요하다 [1-2]. 그러나, 비정질 탄소 필름의 원자결합 구조를 정량적으로 평가할 수 있는 방법은 매우 제한되어 있다. 비정질 탄소의 원자구조 분석에는 Raman 분광법, near edge X-ray absorption fine structure, electron energy loss spectra, X-ray photoelectron spectroscopy, Auger electron spectroscopy, nuclear magnetic resonance 등 다양한 기기 분석방법이 활용되고 있다 [3-6]. 그러나, 대부분의 경우 원자결합구조의 정성적 변화를 평가하는 수준에 머물고 있으며, 흑연 (100% sp^2 bond) 과 다이아몬드 (100% sp^3 bond)의 스펙트럼으로부터

linear interpolation을 통해 원자 결합 비율을 평가한다. 한편, NMR은 원자결합에 관한 정량적인 분석이 가능한 방법으로 평가되고 있으나, 충분한 신뢰도를 갖기 위해서는 시료의 양이 충분해야 한다 [7]. 따라서, 얇은 박막의 경우에는 이 방법의 적용이 대단히 어렵다. 원자결합 비율은 비정질 탄소 필름의 물성변화를 이해하는 가장 중요한 요소이므로, 이러한 분석기술의 문제점들은 박막 물성의 체계적인 제어를 어렵게 하는 주된 요인이라고 할 수 있다.

또한, ta-C 필름의 합성에서는 필름의 성장표면에서 높은 에너지의 이온충돌이 계속 일어나며, 이 에너지가 필름의 물성을 결정하는 가장 중요한 변수라는 것이 잘 알려져 있다. 성장표면에 충돌한 이온의 운동 에너지가 필름의 성장원자들에 전달되면서 국부적인 가열과 급냉, 이온의 주입 등 다양한 형태의 반응이 일어나는데, 이는 단순한 화학적 안정상을 형성하는 조건과 크게 다르다 [8-15]. 이와 같이 ta-C 필름의 합성조건이 평형반응조건과 크게 다르기 때문에 열역학적 자료만으로는 형성되는 증착물질의 구조를 예측할 수 없다. 예를 들면, 상온에서의 증착에 의해 열역학적으로 안정한 상만이 형성된다면 형성되는 필름은 항상 흑연구조를 가져야 하지만, 실제로는 입사탄소의 에너지에 따라 필름의 구조와 물성이 크게 변하는 것이 잘 알려져 있다 [8-15]. 또한, 대부분의 박막합성 조건에서는 기판/필름의 계면에서 비평형상이 형성되는데, 이러한 반응상은 필름의 접착력과 필름의 성장 초기 물성, 즉 극미세 박막의 물성에 영향을 미칠 것으로 생각된다. 그러나, 현재로서는 이러한 국부적인 반응을 분석하고 평가하는 실험적 이론적 기반이 충분치 않다. 최근에는 100 Å 미만의 매우 얇은 박막의 응용분야가 확대되고 있기 때문에, 초기의 합성거동과 계면 반응 그리고 매우 얇은 박막의 구조 및 물성에 대한 이해는 매우 중요하다.

최근 원자수준의 재료현상에 대한 실험적 연구의 제약을 극복할 수 있는 방법으로서 제일원리 계산이나 분자동역학 계산 등 전산모사의 중요성이 강조되고 있다. 본 연구에서는 수소를 전혀 함유하지 않은 ta-C 필름의 합성을 분자동역학 기법을 이용하여 원자수준에서 모사하고, 합성된 필름의 구조와 물성을 조사하였다. 탄소원자 간의 interaction potential

에 관해서는 Tersoff 가 Si이나 C 등 공유결합 물질의 경우 제안한 경험적인 potential을 사용하였으며 [16], 합성에 참여하는 탄소원자의 에너지에 따른 탄소박막의 구조변화를 조사하고, 탄소 경질 박막의 형성 기구를 규명하고자 하였다. 이러한 전산모사 조건은 진공여과 아크 증착법에 의한 ta-C 필름의 합성 조건과 유사하므로, 실험결과와 비교할 수 있었다. 전산모사에 의해 합성된 필름의 경우 밀도와 결합 구조가 다이아몬드와 가장 유사해지는 최적의 에너지 영역이 존재하였는데, 이는 실험결과와도 잘 일치하고 있었다. 원자결합 구조의 분석을 통해 이 최적의 조건에서는 고에너지의 탄소가 필름표면에 충돌하면서 생기는 열에너지가 가장 효율적으로 dissipation 되는 조건과 일치하고 있음을 알 수 있었다.

2. 분자동역학 전산모사

고전역학을 이용한 분자 동역학 모사에서 모사 결과의 신뢰성은 원자 간의 반응을 표현하는 potential 함수에 크게 의존한다. 본 연구에서는 탄소 원자의 potential 함수로서 Tersoff가 제안한 three body empirical potential을 사용하였다 [16]. 이 potential 함수는 Si, C 등 공유결합 특성을 갖는 재료의 bond order를 고려하여 개발된 것으로 탄소의 Tersoff's potential은 Si의 경우에 제안된 것과 동일한 형태를 가지며, 함수의 parameter들을 탄소 동소체들의 cohesive energy와 다이아몬드의 격자상수 그리고 bulk modulus와의 fitting을 통해 최적화한 것이다 [17]. 이 potential을 이용하여 계산된 다이아몬드의 격자상수, 탄성 계수 그리고 결합에너지는 실험치와 잘 일치하였으며 [17], 결정면에 따른 표면에너지의 이방성도 실험결과를 잘 따르고 있었다 [17]. 또한, C2 dimer로부터 가상의 metallic structure에 이르기까지 계산된 결합에너지와 결합거리는 first principle calculation에 의해 얻어진 값들과 잘 일치하였다 [17]. 따라서, 이 potential은 비평형상인 필름 형성의 전산모사에도 적절한 것으로 판단된다. 비정질 탄소의 분자동역학 계산을 위한 software로는 XMD version 2.5.29를 사용하였다 [18].

608개의 탄소원자를 이용하여 $4.75 \times 4 \times 4$ 격자의 다이아몬드 단결정 slab를 형성하여 기판으로 사용

하였으며, 고속의 중성 탄소 원자를 다이아몬드의 (100) 면에 수직으로 충돌시켰다. 코팅을 시작하기 전에 1 ps 동안 다이아몬드 기판을 300K에서 안정화시켰다. 입사 탄소원자는 기판표면으로부터 5.35 nm 떨어진 거리의 임의의 위치에서 형성시켜 일정한 운동에너지를 가지고 기판에 수직으로 입사되도록 하였다. 탄소원자는 1 ps 당 한 개씩을 생성하여 증착시켰다. 이러한 탄소원자의 flux는 약 $1 \times 10^{30}/m^2s$ 로서 실제보다 매우 큰 값인데, 이러한 과도한 flux로 인한 기판의 가열을 막기 위해 입사직전 기판의 온도는 항상 300K로 rescaling 하였다. 합성에 사용된 탄소원자의 수는 500개였으며, 입사에너지를 1에서 300 eV 까지 변화시키면서 생성된 필름의 물성을 평가하였다. (100) 면의 $\langle 010 \rangle$ $\langle 001 \rangle$ 방향으로는 주기경계조건을 적용하였으며, 기판의 최하단 32개의 탄소원자는 위치와 온도를 300K의 평형위치로 일정하게 고정시켜 두꺼운 다이아몬드 결정체를 모재로 사용하는 것과 물리적으로 동일한 상황을 구현하였다. 또한, 최하단의 온도를 300K로 고정시켜 기판이 heat sink로 작용하도록 함으로써, 필름 합성면에 국부적인 온도상승이 있더라도 기판으로의 열 전달이 용이하게 일어나는 상황을 모사하였다. 최하단 이외의 모든 기판 원자는 full dynamics를 적용하여 계산하였다. 분자동역학 계산의 time step으로는 입사탄소원자의 운동에너지가 증가함에 따라 0.5 fs에서 0.155 fs 까지 단조감소 시켰다.

그림 1은 50 eV의 탄소원자가 충돌할 때 시스템의 에너지 변화를 측정된 그래프이다. 초기 1 ps는 기판의 안정화를 위한 시간으로 일정한 운동에너지와 위치에너지를 가지고 있지만, 높은 에너지의 탄소 이온이 형성되면서 (화살표 1) 시스템의 운동 에너지는 고속입자의 운동에너지만큼 증가하며 위치에너지 역시 생성된 탄소원자 때문에 약간 증가한다. 고속입자의 충돌 직전까지 에너지는 일정한 값을 유지하지만, 충돌이 일어나면 (화살표 2) 입사된 탄소원자의 운동에너지는 소멸되지만, 기판원자의 진동이 유발되기 때문에 전체 시스템의 운동에너지 감소는 비교적 완만하게 진행된다. 한편, 충돌 순간 위치 에너지는 pulse 형태로 증가했다가 감소하는 거동을 보이고 있는데 (화살표 3) 이는 입사된 탄소

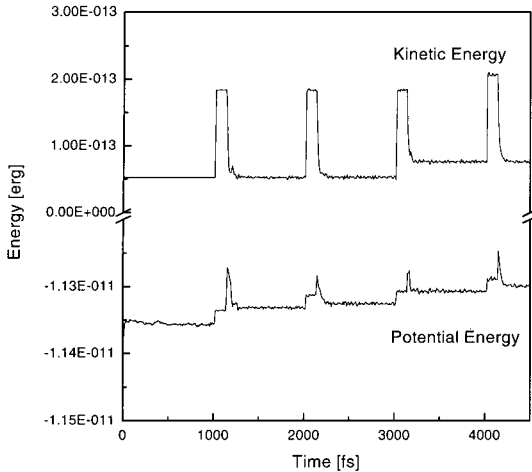


Fig. 1. 50eV의 고속 탄소 입자가 다이아몬드 기판에 반복 충돌하는 과정에서 관찰되는 시스템의 운동에너지와 위치 에너지의 시간에 따른 변화

원자의 충돌에 의해 기판의 원자들이 평형위치로부터 순간적으로 크게 벗어남을 보여주고 있다. 이러한 pulse 형태의 위치에너지 증가는 입사에너지가 50 eV 이상인 경우에만 관찰된다. 그림 1의 에너지 변화 거동으로부터 충돌에 의한 기판 원자의 perturbation은 충돌 후 최대 300 fs 내에 안정화되는 것을 알 수 있다. 이러한 거동은 입사 탄소의 에너지가 300 eV 인 경우에도 동일하게 관찰되었다. 따라서, 1 ps 마다 1개 썩의 탄소원자를 입사함으로써 지나친 기판의 가열을 유발하지 않는 steady state에서의 반응을 모사할 수 있었다. 한편, 시스템의 위치에너지는 고속원자의 충돌이 반복됨에 따라 평형위치에서 벗어나는 원자가 증가하므로 그 값이 증가하다가 일정한 값으로 수렴한다. 어떤 경우에는 화살표 4와 같이 충돌이후에 운동에너지의 증가가 관찰되기도 하는데, 이는 충돌에 의해 sputtering 이 일어나 sputtered 입자가 일정한 운동에너지를 가지고 날아가기 때문이다. 이러한 에너지 증가는 sputtered 입자를 system에서 제거함으로써 제거시킬 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 입사에너지 별로 각각 500개의 탄소원자를 증착한 후의 필름 형상을 보여주는 그림들이다.

그림의 점선은 기판의 표면위치를 표시하며, 노란색 원자는 입사된 탄소를 흰색 원자는 기판의 탄소 원자를 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 본 실험에서 사용된 에너지 영역에서 필름은 모두 규칙적인 원자배열을 가지고 있지 않은 비정질 구조를 하고 있다. 1 eV의 작은 입사에너지로 합성한 경우 [그림 2 (a)]에는 합성된 탄소가 상당히 성근 구조를 가지고 있으며, 기판과의 계면 역시 입사된 탄소에 의해 전혀 영향을 받지 않았다. 이러한 낮은 에너지에서도 합성된 필름은 비정질 구조를 가지고 있는데, 이는 기판의 합성온도가 낮아서 표면에서 탄소 원자의 mobility가 작으므로 안정한 결정질의 흑연상을 형성하지 못하기 때문이다. 증착거동을 동영상으로 확인한 결과, 이 조건에서는 입사된 탄소 대부분이 표면에 도달하면 표면의 탄소와 결합한 채 그 자리에서 고정되었다. 입사되는 탄소의 에너지가 10 eV인 경우에는 증착층이 좀 더 치밀해졌지만, 기판과 박막의 계면은 1 eV의 경우와 마찬가지로 원래의 기판형태를 그대로 유지하고 있었다. 그러나, 입사탄소의 에너지가 50 eV인 경우에는 기판 표면에서 원자혼합이 일어나기 시작하고, 상당수의 입사탄소가 기판으로 침입하면서 기판 표면을 비정질화 시키는 것을 볼 수 있다. 이때, 필름의 구조는 고에너지 탄소의 충돌이 반복되면서 더욱 치밀해지는 것을 관찰할 수 있었다. 100 eV 이상의 높은 에너지에서는 증착 층의 표면에 많은 수의 기판 원자가 관찰될 정도로 현저한 원자 혼합이 일어나고 있다. 입사되는 탄소의 에너지가 증가함에 따라 계면에서의 혼합이 증가하고, 따라서 비정질화되는 기판의 표면층 두께가 단조 증가하였다. 높은 에너지의 원자충돌을 수반하는 박막 증착 시, 계면의 혼합은 입사되는 원자의 운동량에 의해 발생하는 기판 원자의 이동을 필요로 한다. 다이아몬드내 탄소결합의 결합에너지는 7.3 eV 인데, 원자의 이동이 일어나기 위해서는 기존의 결합을 끊는데 필요한 에너지와 새로운 위치로 이동했을 때 그 위치의 원자 결합을 변형시키거나 끊는데 추가의 에너지가 필요하다. 따라서 원자의 이동이 일어나기 위해서는 결합에너지 보다 상당히 큰 에너지가 필요한데, 본 전산모사에서 입사 탄소의 에너지가 10 eV 이하인 경우에 계면혼합이 일어나지 않는다는 결과는 이와

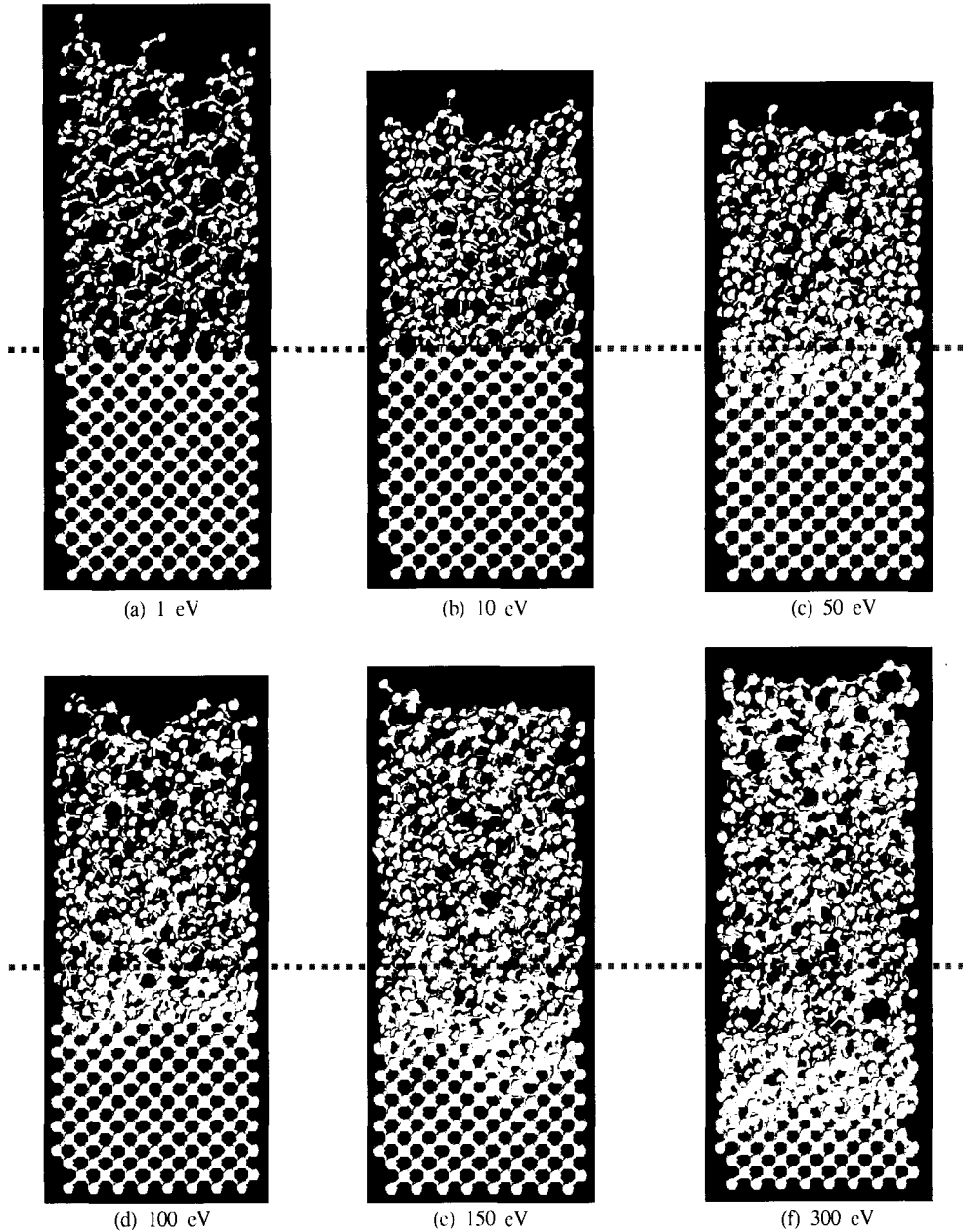


Fig. 2. 고에너지 탄소 원자의 충돌에 의해 형성된 탄소박막의 원자구조.

잘 일치하고 있다. 한편, 그림 2의 필름두께로부터 추정할 수 있는 바와 같이 입사탄소의 에너지가 증가함에 따라 필름의 밀도는 증가하다가, 100 eV 이상에서는 에너지 증가에 따라 다시 감소하고 있는 것을 볼 수 있다.

그림 3에는 에너지 변화에 따른 증착층의 밀도 변화를 도시하였다. 그림 3의 밀도는 박막내의 원자 개수를 필름의 부피로 나누어 필름의 밀도를 계산한 후 다이아몬드의 밀도에 대한 상대값으로 표현하였다. 입사 에너지가 1 eV인 경우에는 필름의

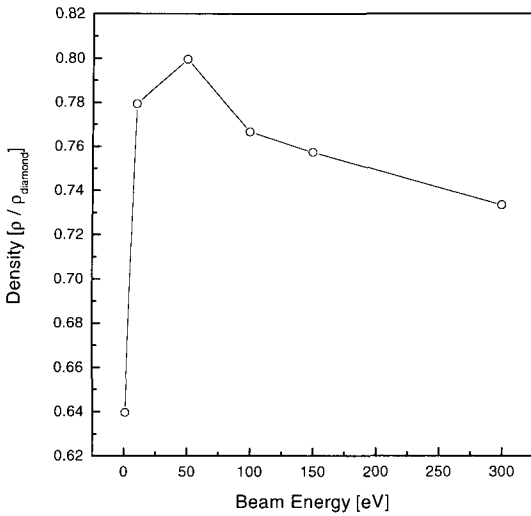


Fig. 3. 입사 탄소의 에너지에 따른 필름의 밀도변화.

밀도가 다이아몬드의 64%로 흑연과 유사한 값을 가지고 있는데, 이 결과는 매우 작은 에너지의 탄소 원자 증착에 의해 비정질이지만 흑연과 매우 유사한 필름이 합성된다는 것을 보여준다. 입사 탄소의 에너지가 증가함에 따라 밀도는 급격히 증가하여 50 eV에서 다이아몬드 밀도의 80%에 이르는 최대값을 가진다. 그러나, 그 이상의 에너지 구간에서는 박막의 밀도가 오히려 감소하여 300 eV에서 다이아몬드의 74%에 해당되는 밀도를 가지고 있었다. 그림 4 (a)와 (b)는 각각 입사 탄소 원자의 에너지에

따른 합성필름의 잔류응력과 sp^3 hybridization bond의 양의 변화를 보여주고 있다. 박막의 잔류응력은 박막내의 두 원자 간에 존재하는 strain 때문에 발생하는 energy 증가분의 합을 평균 원자부피로 나눈 값으로 표시하였다 [18]. 이렇게 계산된 잔류응력은 OK에서의 잔류응력을 의미하며, 정량적으로는 실온에서의 값보다 크게 평가된다. 따라서 본 연구에서 계산된 잔류응력은 정성적인 변화만이 의미를 갖는다고 할 수 있다. 필름내의 원자결합구조는 각 원자로부터 2 Å의 거리 내에 존재하는 탄소원자의 개수가 4개인 경우 sp^3 결합을 갖는 것으로 평가하였다 (2 Å은 다이아몬드의 first nearest neighbor distance와 second nearest neighbor distance의 중간값이다.) 또한, sp^3 결합을 갖는 원자들 간의 기하학적 관계를 조사하여 tetrahedral 구조를 형성하고 있음을 확인하였다. 그림 4. (a)에서 보는 바와 같이 1 eV의 매우 작은 에너지의 원자를 이용하여 합성한 필름은 인장 잔류응력을 가지고 있다. 그러나, 에너지가 증가함에 따라 필름의 잔류응력은 압축 잔류응력으로 바뀌며, 밀도와 마찬가지로 50 eV의 경우에 최대 압축 잔류응력을 가진다. 필름의 밀도와 잔류응력은 필름 내의 sp^3 결합 비율과 밀접한 관계를 가지고 있었는데, 그림 4 (b)에서 보는 바와 같이 sp^3 결합분율 역시 50 eV에서 최대값을 가지며 에너지가 더욱 증가함에 따라 단조감소 하였다. 이 결과는 필름내의 sp^3 결합이 필름의 물성을 결정하는 중요한 factor임

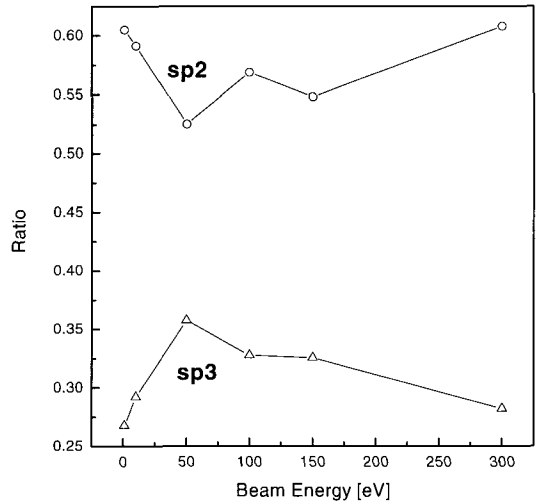
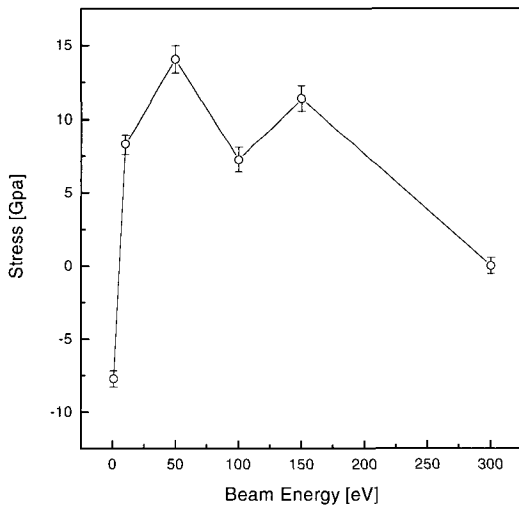


Fig. 4. 입사 탄소의 에너지에 따른 필름의 잔류응력 (a) 및 원자결합분율 (b).

으로 잘 보여주고 있다. 탄소원자의 sp^3 결합이 증가하면 필름내 원자의 3차원적 interlink가 증가하게 되어 필름의 기계적 특성이 향상된다. 그러나, ta-C와 같은 공유결합의 비정질 재료에서 이러한 3차원적 interlink의 증가는 결합각과 결합거리의 왜곡을 가져오는데 이는 곧 잔류응력의 증가로 나타난다. ta-C 등 대부분의 다이아몬드상 카본필름에서 잔류응력과 경도는 동일한 거동을 보이는데, 이는 이들 물질이 필름내 원자의 3차원적 interlink 증가라는 공통적인 구조적 특성에 의존하기 때문이다. 전산모사에 의해 얻어진 sp^3 결합분율의 최대값은 35% 였다. 이는 ta-C 필름에서 실험적인 분석을 통해 보고되고 있는 sp^3 결합 분율 보다는 상당한 작은 값이다 [19]. 그 원인으로는 π 결합간의 척력을 고려하지 않는 Tersoff potential의 문제점과 EELS나 Raman 분광법 등 원자결합 분율의 분석기법이 가지고 있는 error 등을 고려할 수 있을 것이다. 이러한 차이에 대해서는 앞으로도 더욱 깊이 있는 연구가 필요하다.

Shin 등은 진공여과 아크 증착 법에서 바이어스 전압에 따른 탄소 필름의 잔류응력 변화를 평가하였다 [20]. 진공여과 아크 증착 공정에서는 아크에서 발생하는 탄소원자의 99% 이상이 이온화되기 때문에, 본 전산모사와 매우 유사한 조건에서의 필름합성이라고 할 수 있다. (본 연구에서는 모든 입사원자에 동일한 운동 에너지를 부여함으로써, 100% 이온화된 경우를 모사하고 있다.) 아크소스의 양극 근처에는 약 20 - 50 V 정도의 voltage bump가 형성된다고 알려져 있으며, 따라서 아크소스에서 생성된 탄소이온은 20 - 50 eV의 운동에너지를 가지고 있다고 보고되어 있다 [21]. Shin 등은 기판에 도달하는 탄소이온의 에너지를 변화시키기 위해, 기판에 DC 바이어스를 인가하면서 잔류응력의 변화를 조사하였다. 기판의 바이어스 전압이 50 내지 100 V 일 때 잔류응력은 약 7 GPa의 최대값을 가지고 있었으며, 밀도 역시 바이어스 전압에 대해 잔류응력과 동일한 거동을 보이고 있었다 [20]. 이 실험결과는 그림 4의 전산모사에 의한 물성 변화와 정성적으로 잘 일치하고 있다. 그러나, 정량적으로는 실험결과와 전산모사 사이에 무시할 수 없는 크기의 차이를 보이고 있다. 전산모사의 경우 입사 원자의 에너지가 50 eV 일 때 잔류응력과 밀도의 최대값이

나타나는 반면, 실험의 경우 잔류응력과 밀도가 최대값을 보이는 조건에서는 입사원자의 에너지가 약 70 eV에서 150 eV 구간의 값을 가질 것으로 예상된다. 이러한 차이를 이해하기 위해서는 실험의 경우 무시할 수 없는 양의 중성입자가 합성에 참여하여 평균에너지를 낮추는 역할을 하기 때문이라는 점을 고려해야 한다. 진공여과 아크 소스에서 발생하는 탄소원자는 대부분이 이온화되지만, 높은 밀도의 전자와 함께 기판으로 운송되면서 전자와의 충돌에 의해 중성입자로 변할 가능성이 있다. 또한, Shin 등은 기판에 DC bias를 인가했기 때문에 양성이온의 증착에 따라 형성된 표면전하가 도달하는 이온의 에너지를 감소시켰을 가능성도 고려하여야 한다. 이와 같은 불확실성을 감안한다면, 본 결과는 실험과 매우 잘 일치한다고 말할 수 있다.

그림 5는 입사원자의 에너지에 따라 합성된 박막의 pair correlation function을 보여주고 있다. 모든 에너지 영역에서 전형적인 비정질 재료의 pair correlation function을 가지고 있는데, 1.5 Å의 거리에 first nearest neighbor와 2.6 Å의 거리에 second nearest neighbor 원자들이 존재하는 short range order를 보여주고 있다. 이 peak들의 위치는 결정질 다이아몬드의 인접 원자의 위치와 일치한다. 한편, 전산모사에 의해 형성된 박막의 pair correlation function에서는 1.5와 2.6 Å의 주된 peak 외에 2.1 Å의 거리에 작은 peak이 존재하고 있음을 알 수 있다 (화살표). 이는 결정질 다이아몬드에서는 관찰되지 않는 것으로서, 비정질 구조의 탄소막에서는 탄소의 준안정 site가 존재하고 있음을 보여주고 있다. 이 site에 존재하는 탄소의 양은 입사원자의 에너지가 50 eV 일 때 최대를 보이고 있는데, 이는 필름의 밀도, 원자결합구조 및 기계적 특성의 변화 (그림 3 및 그림 4)와 정확히 일치하고 있다. 매우 작은 에너지의 탄소원자를 이용한 합성에서는 이 peak이 전혀 관찰되지 않지만, 50eV의 에너지에서 최대가 되고 입사에너지가 더 증가함에 따라 peak의 강도가 서서히 감소하고 있다.

이러한 준안정 site는 다이아몬드의 용해 및 급냉에 의해 형성된 비정질 탄소의 경우에도 동일하게 관찰된다 [22]. 그림 6은 다이아몬드 격자를 10,000K에서 용해한 뒤, 급냉한 경우 냉각 속도에 따른 pair correlation function들을 보여주고 있다. 급냉에 의한

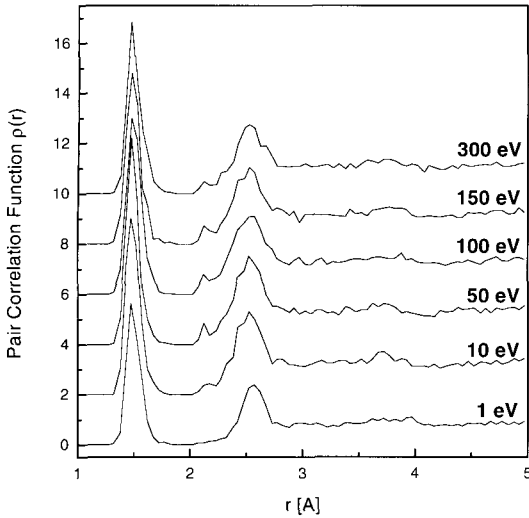


Fig. 5. 입사 탄소의 에너지에 따른 필름내의 pair correlation function.

비정질 탄소의 경우에도 2.1 Å에서의 준안정 peak이 관찰된다. 이렇게 얻어진 비정질 탄소를 고온에서의 열처리하면, 준안정 peak의 강도는 단조 감소하였는데, 그 kinetics는 Arrhenius type reaction을 하고 있음을 확인할 수 있었다 [22]. 이 결과는 2.1 Å의 거리에 존재하는 탄소가 준안정 상태에 있으며, 안정상태로의 전이를 위해서는 thermal activation이 필요함을 보여주고 있다. 그림 5와 그림 6의 결과로부터 입사탄소의 에너지가 50 eV인 경우 충돌에 따른 국소적인 고온영역의 냉각 속도가 최대가 된다고 추정할 수 있다. 이때, 필름의 물성과 구조가 가장 다이아몬드에 유사한 값을 가지고 있었는데, 이는 다이아몬드상 카본필름의 합성에 관한 thermal spike model과 잘 일치하고 있다 [23-26]. 이 모델에 의하면, 필름의 합성에 참여한 고에너지의 탄소이온이 충돌과 함께 에너지를 잃으면서 충돌부를 국부적으로 가열시키지만, 주위의 차가운 기판 원자들에 의해 열에너지가 급속히 dissipation 되면서 비정질의 경질 탄소 필름이 형성되는 것으로 이해되고 있다 [27-28]. 본 모사의 결과 역시 가장 우수한 물성의 필름이 합성되는 조건인 입사 원자의 에너지가 50 eV 일 때, 급냉의 효과가 최대가 된다는 것을 보여주고 있다. 이러한 조건에서는 탄소가 재배열할 시간적 여유를 가지지 못하는데, 입사된 탄소는 필름표면

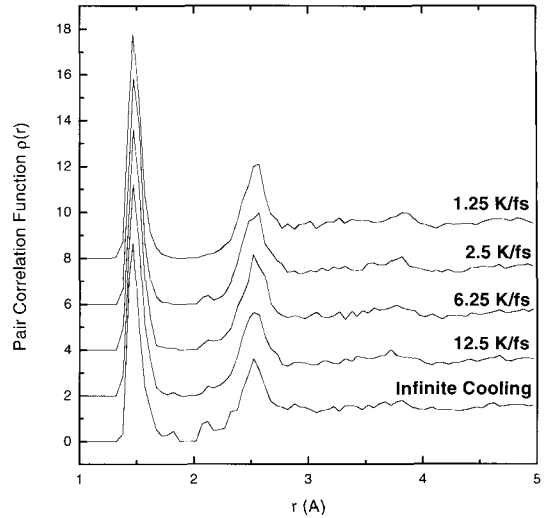


Fig. 6. 액체 탄소의 급냉에 의한 비정질 탄소 형성 시 냉각속도에 따른 비정질 탄소의 pair correlation function.

의 하단으로 subplantation 될 수 있는 충분한 에너지를 가지고 있으므로 필름의 밀도가 가장 치밀하며 잔류응력 또한 가장 큰 압축응력을 갖게 된다. 한편, 입사원자의 에너지가 더욱 증가하면 냉각속도가 떨어지므로 많은 열에너지가 국부적으로 집중되어 고온으로 유지되는 시간이 길어진다. 이에 따라 탄소원자들이 재배열할 시간적 여유를 얻기 때문에 원자결합 구조가 안정상인 흑연에 가까워지면서 밀도와 잔류응력이 감소하게 되는 것이다.

4. 결 론

Tersoff에 의해 제안된 three body empirical potential을 이용한 분자동역학 방법을 이용하여 ta-C 필름의 증착과정을 모사할 수 있었다. 실제 실험에서는 필름의 증착을 위해 탄소이온을 전기장에 의해 가속하여 합성하지만, 분자동역학 모사에서는 운동에너지를 가진 중성입자를 기판에 충돌시킴으로써 증착과정을 모사하였다. 이러한 차이에도 불구하고 본 연구결과는 분자동역학 전산모사에 의해 입사원자의 에너지에 따른 필름의 물성변화를 잘 모사할 수 있음을 보여 주었다. 즉, 필름의 밀도와 sp^3 결합분율 그리고 잔류응력은 50 eV의 최적 에너지를 가진 탄소의 합성에 의해 최대화되었는데, 이는 실험적으

로 관찰된 것과 일치하였다. 그러나, 계산된 최대 잔류응력의 절대값은 실험적으로 관찰된 것 보다 2 배 정도 큰 값이었으며, 필름의 sp^3 결합분율은 최대 37%로 실험적으로 보고되고 있는 60 - 80%에 비해 현저히 작게 평가되었다. 이와 같은 정량적인 값의 차이는 π 결합 간의 interaction을 고려하지 않는 Tersoff potential의 한계로서 앞으로 이에 관한 개선이 필요하다.

이러한 정량적인 차이에도 불구하고 에너지에 따른 박막물성의 정성적인 변화는 실험결과와 잘 일치하고 있었으며, 원자 level에서 박막 합성과정을 추적할 수 있었다. 본 연구에서는 pair correlation function을 이용한 원자구조 분석을 통해 필름의 합성기구를 조사하였다. 50 eV의 입사탄소 에너지 조건에서는 pair correlation function 에서 2.1 Å 거리에 준안정 peak가 관찰되었는데, 이 peak는 액상 탄소의 응고시 냉각속도가 매우 큰 경우에만 관찰되었다. 이런 유사성으로부터 최적의 에너지 조건에서 얻어지는 필름의 우수한 물성은 고에너지 탄소의 충돌에 의해 발생하는 국부적인 고온영역의 냉각속도와 밀접한 관계가 있음을 보일 수 있었다. 이는 다이아몬드상 카본필름의 합성에 관한 thermal spike model 과 일치하는 결과이다.

참 고 문 헌

- [1] J. Robertson, J. Adv. Phys. **35**, 317 (1986).
- [2] J. K. Walters, K. W. R. Glikes, J. D. Wicks and R. J. Newport, Phys. Rev. **B 58**, 8267 (1998).
- [3] H. Tsai and D. B. Bogy, J. Vac. Sci. Technol. **A 5**, 3287 (1987).
- [4] P. R. Chalker, Presented at NATO Advanced Study Institute in to Diamond and Diamond-like Films, Pascoli, Italy (1990).
- [5] D. Snow, M. Major and L. Green, Microelectronic Engr. **30**, 969 (1996).
- [6] S. R. P. Silva, J. Robertson, W. I. Milne, and G. A. Amaratunga, *Amorphous Carbon: State of Art*, World Scientific, Singapore, (1998).
- [7] S. Kaplan, F. Jansen, and M. Machonkin, Appl. Phys. Lett. **47**, 750 (1985).
- [8] R. L. Boxman, V. Zhitomirsky, B. Alterkop, E. Gidalevich, I. Beilis, M. Keidar, and S. Goldsmith, Surf. Coat. Technol. **86/87**, 243 (1996).
- [9] G. M. Pharr, D. L. Callahan, S. D. McAdams, T. Y. Tsui, S. Anders, A. Anders, J. W. Ager III, I. G. Brown, C. S. Bhatia, S. R. P. Silva, and J. Robertson, Appl. Phys. Lett. **68**, 779 (1996).
- [10] B. K. Tay, X. Shi, H. S. Tan, H. S. Yangand, and Z. Sun, Surf. Coat. Technol. **105**, 155 (1998).
- [11] R. Lossy, D. L. Pappas, R. A. Roy, J. P. Doyle, J. J. Cuomo, and J. Bruley, J. Appl. Phys. **77**, 4750 (1995).
- [12] J. W. Ager III, S. Anders, A. Anders, and I. G. Brown, Appl. Phys. Lett. **66**, 3444 (1995).
- [13] T. Y. Tsui, G. M. Pharr, W. C. Oliver, C. S. Bhatia, R. L. White, S. Anders, A. Anders, and I. G. Brown, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **383**, 447 (1995).
- [14] S. Anders, J. Diaz, J. W. Ager III, R. Y. Lo, and D. B. Bogy, Appl. Phys. Lett. **71**, 3367 (1997).
- [15] D. R. McKenzie, Y. Yin, N. A. Marks, C. A. Davis, E. Kravtchinskaia, B. A. Pailthorpe, and G. A. J. Amaratunga, J. Non-cryst. Solids **164/166**, 1101 (1993).
- [16] J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **61**, 2879 (1986).
- [17] J. Tersoff, Phys. Rev. **B 37**, 6991 (1988).
- [18] J. Rifkin, Center for material simulation, Univ. of Connecticut.
- [19] N. A. Marks, D. R. McKenzie, B. A. Pailthorpe, M. bernasconi, and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **76**, 768 (1996).
- [20] J. K. Shin, C. S. Lee, K. R. Lee and K. Y. Eun Appl. Phys. Lett. **78**, 631 (2001).
- [21] P. J. Martin and A. Bendavid, Thin Solid Film **394**, 1 (2001).
- [22] S. H. Lee, S. C. Lee, K. R. Lee, K. H. Lee, and J. K. Lee, Proc. of International Conference of Computational Nanotechnology, San Juan, Puerto Rico, (2002).
- [23] N. A. Marks, D. R. McKenzie, B. A. Pailthorpe, M. Bernasconi, and M. Parrinello, Phys. Rev. **B 54**, 9703 (1996).

- [24] N. A. Marks, Phys. Rev. **B 56**, 2441 (1997).
[25] D. R. McKenzie, D. Muller, and B. A. Pailthorpe, Phys. Rev. Lett. **67**, 773 (1991).
[26] P. J. Fallon, V. S. Veerasamy, C. A. Davis, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, and J. Koskinen, Phys. Rev. **B 48**, 4777 (1993).
[27] H. P. Kaukonen and R. M. Nieminen, Phys. Rev. Lett. **68**, 620 (1992).
[28] K. Kohary and S. Kugler, Phys. Rev. **B 63**, 193404 (2001).