

RF PACVD에 의한 다이아몬드 박막의 합성

논문
12-3-2

The synthesis of diamond thin film by RF PACVD

이상희*, 이덕출*

(Sanghee Lee*, Duck-Chool Lee*)

Abstract

The diamond thin film was prepared by inductively coupled RF plasma-assisted chemical vapor deposition (RF PACVD). The growth rate at 0.3% methane concentration was 0.086 μ m/h. The deposited diamond film quality was increased with decreasing methane concentration from H₂-CH₄ gas mixture. In H₂-CH₄-O₂ gas mixture, the increase of oxygen concentration increased the crystallinity of diamond thin film.

Key Words(중요용어) : Diamond(다이아몬드), Chemical Vapor Deposition(화학기상증착)

1. 서 론

다이아몬드는 현존 물질중 최고의 경도, 높은 열전도도, 뛰어난 적외선 투과성, 그리고 주목할만한 반도체 특성을 고루 갖추고 있기 때문에 많은 연구자들의 관심이 집중되고 있는 물질이다. 1797년 다이아몬드가 탄소 동소체임을 발견한 이후부터 자연 다이아몬드의 적은 양과 높은 가격이 연구원들로 하여금 자연상태를 복제하거나 다이아몬드를 합성하려는 동기를 유발시켜 왔다^[1].

Bundy는 1954년에 고온고압(HTHP, high pressure high temperature)법으로 다이아몬드를 합성하였다.

낮은 압력 하에서 다이아몬드를 합성하는 기술은 1956년 Spitsyn, Derjaguin과 1962년 Eversole에 의해 각각 처음으로 수행되어진 이후, 1980년대 초 일본의 무기재료연구소(NIRIM)에서 MWPECVD와 hot-filament assisted CVD를 이용하여 다이아몬드를 합성한다.

현재 기상으로부터 다이아몬드 박막의 합성에 관

한 연구는 HFCVD^[2, 3], MW PECVD^[4, 5], DC arc jet^[6], RF PACVD^[7], ion beam assisted deposition^[8], flame CVD^[9] 등의 방법이 이용되고 있다.

유도 결합형 RF PACVD에 의한 다이아몬드 박막의 합성은 다른 방법들에 비해 성장속도는 상당히 적고 임피던스 매칭의 어려움이 있지만, 적은 비용으로 장비를 제작할 수 있고 코일의 반경을 증가 시킴으로 인해 증착 면적을 넓혀 산업적 응용범위를 확장할 수 있는 잠재성이 있어 주목되고있는 방법이다.

따라서, 본 논문에서는 유도 결합형 RF PACVD를 이용하여 H₂-CH₄과 H₂-CH₄-O₂ 계에서 최적의 합성조건을 확립하고, 다이아몬드 박막을 합성하여 그 특성에 관해 분석한다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 유도 결합형 RF PACVD 장치의 반응관은 길이 750mm, 지름 30mm의 석영관을 사용하였으며, 기판 지지대 역시 석영을 사용하였다. 다이아몬드 형성을 위한 기판으로는 실리콘 웨이퍼 (100-oriented N-type)를 10×10mm²로 절단하여 사용하였다. 박막형성 전에 기판의 핵 생성 밀도를 증가시키기 위하여 1 μ m의 다이아몬드 페이스트로 흠집을 내어 사용하였으며, 기판 표면의

* : 인하대학교 전기공학과
(인천시 남구 용현동 253, Fax : 032-863-5822 E-mail : leedc@dragon.inha.ac.kr)
1999년 1월 9일 접수, 1999년 2월 5일 심사완료

불순물을 제거하기 위하여 수소 플라즈마로 5분간 에칭을 한 후에 다이아몬드 박막을 합성하였다. 코일은 구리관을 9번 감아 사용하였으며, 기관은 코일의 중앙에 위치하도록 하였다.

반응관은 rotary pump를 사용하여 1×10^{-2} torr로 배기한 후 사용하였다. 압력은 convectron gauge와 Hg monometer를 사용하여 측정하였다.

실험조건은 방전주파수 13.56MHz, 방전전력 500W, 반응압력 20torr와 수소유량 50sccm으로 고정시키고 메탄농도 0.3-1%와 산소농도 0-1%로 변화시켰다. 기관의 온도는 광 고온계로 측정하였으며, 이때 기관의 온도는 약 760℃ 정도를 유지하였다. 기관은 유도가열과 플라즈마에 의한 에너지 전달로 온도가 상승하였고, 외부의 부가적인 가열 장치는 설치하지 않았다.

성장된 다이아몬드 박막을 평가하기 위하여 SEM, XRD 및 Raman 분광기를 이용하였다.

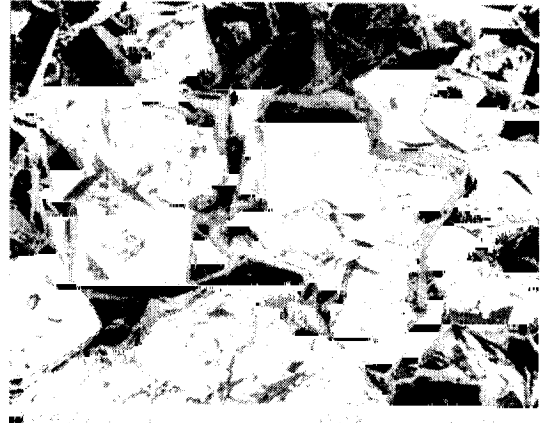
3. 결과 및 고찰

그림 1에 H₂-CH₄ 계로부터 메탄농도를 변화시키며 합성한 다이아몬드 박막의 SEM 형상을 나타내었다. 0.3%의 메탄농도에서는 결정면이 잘 발달한 다결정 입자들이 나타났고 0.5%에서는 약간의 결정면이 보였으며, 그 이상의 농도에서는 구형의 입자들이 나타났다. 이 같은 입자모양의 변화는 미소 다이아몬드 입자들 사이에 비정질 탄소가 형성되었기 때문으로 생각되어진다.

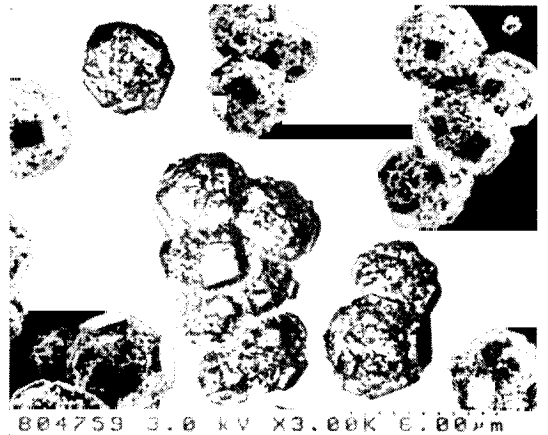
비평형 상태에서는 다이아몬드 보다 그래파이트가 우선적으로 형성되기 때문에 메탄농도의 증가에 따라 우선적인 sp²결합 성장으로 비다이아몬드 탄소 성분들이 많이 형성되는 것으로 생각되어진다.

그래파이트가 없고 잘 발달된 결정면을 가진 높은 순도의 다이아몬드 박막에서 최적 성장속도는 저온 플라즈마 CVD에서는 약 1μm/h 정도이고, 열 플라즈마 CVD에서는 약 1μm/min 정도이다. 본 실험(저온 플라즈마 CVD)에서 가장 좋은 결정성을 나타내는 0.3%의 메탄농도에서 다이아몬드 박막의 성장속도는 0.086μm/h이었다.

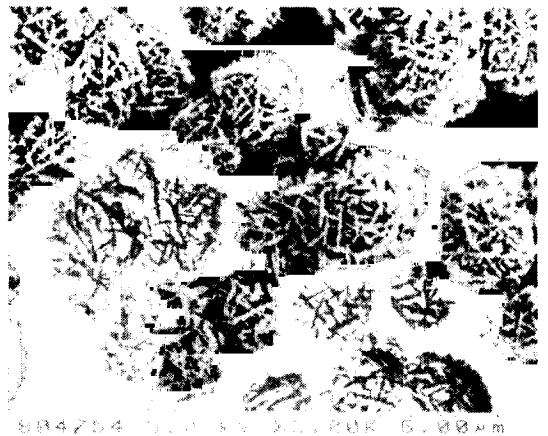
그림 2는 제조된 박막들의 XRD 회절 패턴들을 보여준다. 메탄농도 0.3%일 때의 박막에서 다이아몬드 결정의 (111), (220)과 (311)면에 해당되는 (0.206, 0.216 그리고 0.107nm의 interlayer spacings(d-value)에서) 우세한 3개의 회절피크들이 관찰되어졌다. 0.3%의 메탄농도에서 (110),



(a)



(b)



(c)

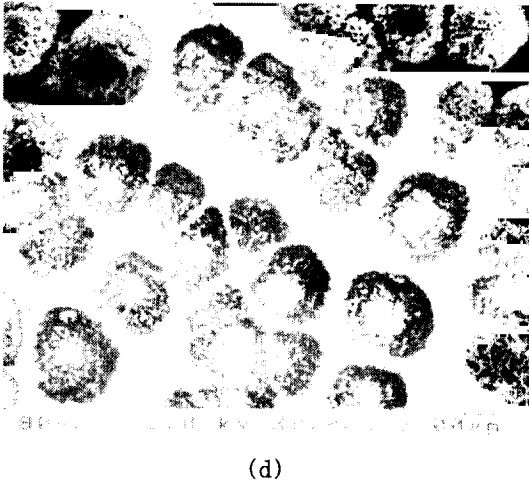


그림 1. H₂-CH₄ 계에서 CH₄ 농도 변화에 대한 SEM 형상 (H₂ : 50sccm) a : 0.3%, b : 0.5%, c : 0.7%, d : 1%

Fig. 1. SEM image at various CH₄ concentrations from H₂-CH₄ gas mixture (H₂ : 50sccm) a : 0.3%, b : 0.5%, c : 0.7%, d : 1%

(220)과 (311)면의 회절 강도비는 100 : 26 : 13 이었으며, 이것은 다이아몬드 분말의 것과 잘 일치한다. 기판으로 사용되어진 실리콘 기판의 피크들은 55° 근방에서 나타났다.

XRD 피크 강도는 메탄농도가 증가할수록 감소하였는데, 이는 박막내에 sp³결합이 적게 형성되었기 때문으로 생각되어 진다.

일반적으로 XRD 회절분석으로는 다이아몬드 구조가 존재하는가의 여부는 조사할 수 있으나 다이아몬드 이외의 비정질 탄소에 관한 정보는 알 수 없다. Raman 산란의 정도는 다이아몬드의 경우보다 비정질 탄소와 흑연에 대해 수십배 정도 크게 나타나기 때문에 Raman 분석은 비정질 성분의 함유 여부를 조사하는데 매우 유리하다.

그림 3에서 볼 수 있는 Raman 스펙트라에 의해 박막상에 다이아몬드의 존재를 확신할 수 있다. 다이아몬드 특성 피크에 해당하는 1340cm⁻¹ Raman 피크는 메탄농도 0.3%에서 나타났다. 그리고, 박막내에 비정질 탄소성분에 해당하는 broad한 피크는 1450-1650cm⁻¹의 범위에서 나타났다. 0.3% 메탄농도를 제외한 다른 시료들에서는 첨예한 다이아몬드 피크는 나타나지 않았으며, 비정질 탄소종에 해당하는 broad band 강도는 메탄농도의 감소에

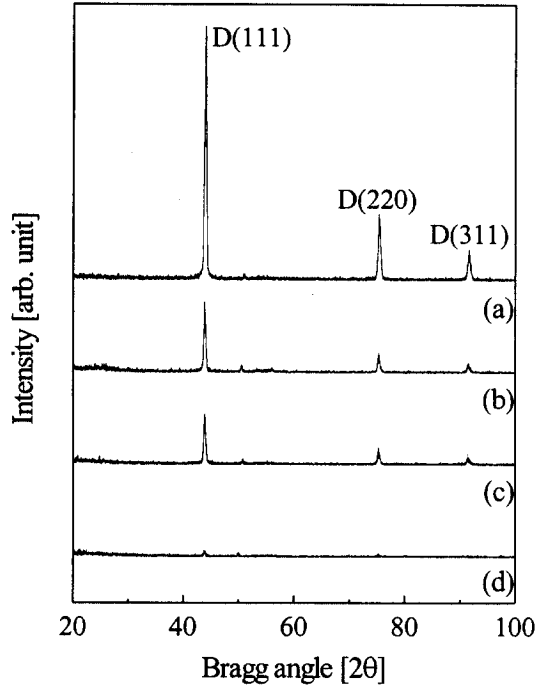


그림 2. H₂-CH₄ 계에서 CH₄ 농도 변화에 대한 XRD 패턴 (H₂ : 50sccm) a : 0.3%, b : 0.5%, c : 0.7%, d : 1%

Fig. 2. XRD pattern at various CH₄ concentrations from H₂-CH₄ gas mixture (H₂ : 50sccm) a : 0.3%, b : 0.5%, c : 0.7%, d : 1%

따라 감소하였다.

그림 4는 H₂-CH₄-O₂ 계에서 다양한 산소 농도 변화에 따라 증착 되어진 박막들의 SEM 형상을 보여준다.

많은 연구자들이 여러 형태의 CVD법으로 다이아몬드를 합성할 때 가스상에서 산소종들은 다이아몬드 박막의 성장속도와 결정성을 향상시킬 수 있음을 보고하였다.

불평형 상태에서 다이아몬드를 합성할 때 그래파이트는 항상 다이아몬드와 동시에 증착되어지므로, 그래파이트의 선택적인 에칭방법이 필요하다. 그래파이트를 에칭시킬 수 있는 화학종으로는 원자상 수소, 원자상 산소 그리고 OH 라디칼들이 알려져 있다.

본 실험에서는 0%의 산소농도에서 미소 다이아몬드 입자들 사이에 비정질 탄소가 형성된 구형 입

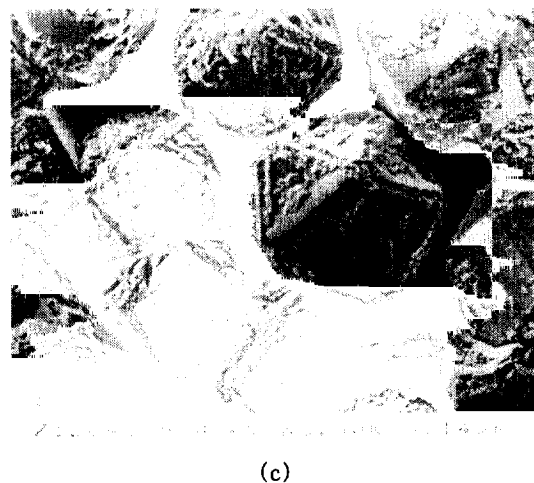
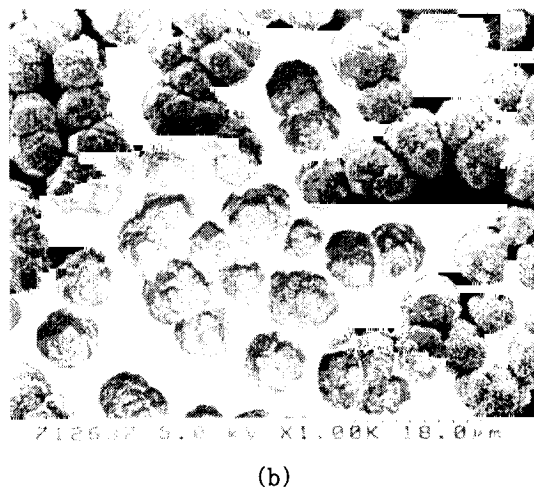
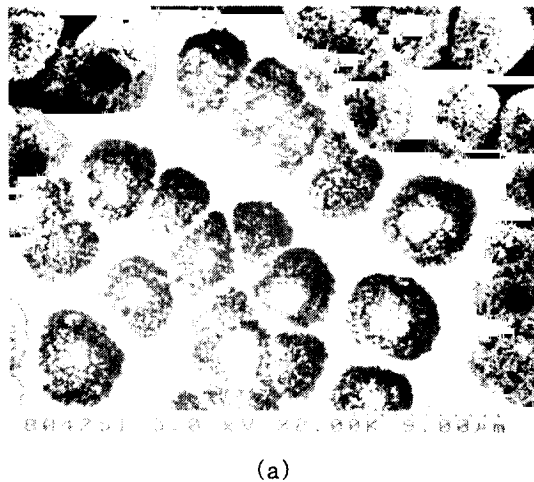
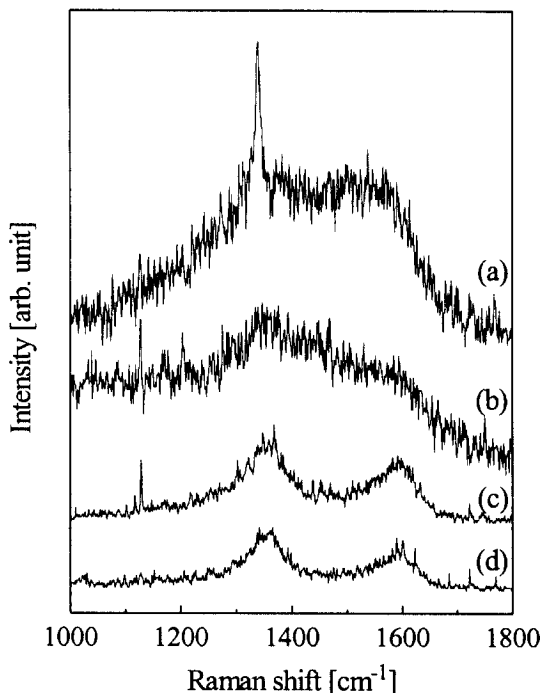


그림 3. H₂-CH₄ 계에서 CH₄ 농도 변화에 대한 Raman 스펙트라 (H₂ : 50sccm) a : 0.3%, b : 0.5%, c : 0.7%, d : 1%

Fig. 3. Raman spectra at various CH₄ concentrations from H₂-CH₄ gas mixture (H₂ : 50sccm) a : 0.3%, b : 0.5%, c : 0.7%, d : 1%

자가 나타났으며, 1%와 1.2%의 산소농도에서는 잘 발달된 결정면을 가진 다이아몬드 입자가 나타났다.

다이아몬드 박막의 결정성은 산소농도가 증가함에 따라 증가하였다. 산소농도가 증가할수록 결정성이 증가하는 것은 산소에 의해 비정질 탄소가 에칭 되어진 때문이라고 생각된다. 그림 4에서 1%와 1.2%의 산소농도일 때 (111)면이 잘 발달한 cubo-octahedron 입자들을 확실하게 볼 수 있다.

그림 5는 이 박막들의 X선 회절패턴들을 보여준다. 다이아몬드 박막의 (111), (220)과 (311)면에 해당하는 3개의 우세한 회절피크들이 관측되어진다. XRD 피크 강도는 산소농도가 증가할수록 증가하였다. 이것은 산소에 의해 비정질 탄소성분들이 에칭 되었기 때문으로 생각되어진다. 그러나,



(d)



(e)

그림 4. $H_2-CH_4-O_2$ 계에서 O_2 농도 변화에 대한 SEM 형상 (H_2 : 50sccm, CH_4 : 0.5sccm) a : 0%, b : 0.2%, c : 0.6%, d : 1%, e : 1.2%

Fig. 4. SEM image at various O_2 concentrations from $H_2-CH_4-O_2$ gas mixture (H_2 : 50sccm, CH_4 : 0.5sccm) a : 0%, b : 0.2%, c : 0.6%, d : 1%, e : 1.2%

산소농도 1.2%에서는 1%의 시료에 비해 오히려 피크의 강도가 감소하였다. 이것은 과다한 산소의 양으로 인해 비정질 탄소뿐만 아니라 생성된 다이아몬드도 함께 에칭 되어진 결과라고 생각한다.

그림 6은 다양한 산소농도에 따른 다이아몬드 박막의 Raman 스펙트라를 보여준다. 첨예한 다이

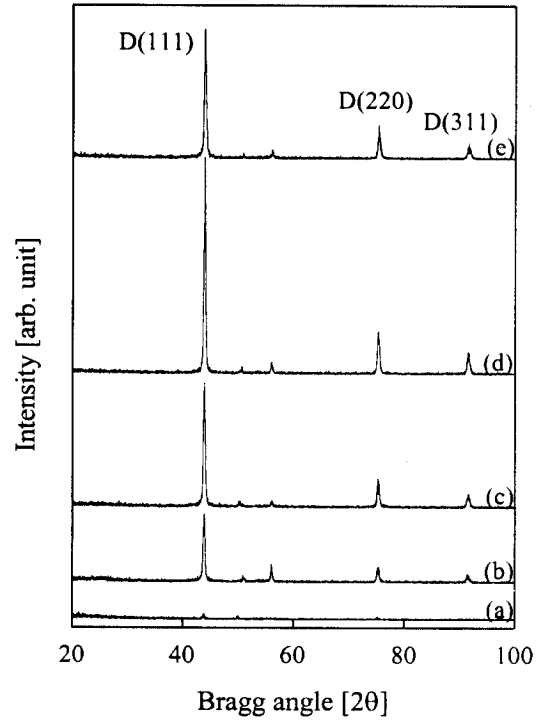


그림 5. $H_2-CH_4-O_2$ 계에서 O_2 농도 변화에 대한 XRD 패턴 (H_2 : 50sccm, CH_4 : 0.5sccm) a : 0%, b : 0.2%, c : 0.6%, d : 1%, e : 1.2%

Fig. 5. XRD pattern at various O_2 concentrations from $H_2-CH_4-O_2$ gas mixture (H_2 : 50sccm, CH_4 : 0.5sccm) a : 0%, b : 0.2%, c : 0.6%, d : 1%, e : 1.2%

아몬드 피크는 1%와 1.2%의 산소농도에서 나타났다.

본 실험에서는 산소농도가 증가할 때 1%의 높은 메탄농도에서도 결정성이 증가하였다. 다이아몬드 박막의 첨예한 Raman 선은 1% 산소농도일 때 $1336cm^{-1}$ 에서 나타났으나, 그와 동시에 $1450-1650cm^{-1}$ 영역의 broad한 피크로 보아 박막내에 어느 정도의 비정질 탄소 성분이 포함되어 있음을 알 수 있다. 그러나, 산소농도 1.2%의 시료는 1%의 시료에 비해 다이아몬드 피크의 감소와 비정질 탄소성분에 해당하는 피크가 없는 것으로 미루어 보아 산소의 에칭작용에 의해 다이아몬드 입자들 사이에 형성된 비정질 탄소와 생성된 다이아몬드가 동시에 에칭된 것으로 사료된다.

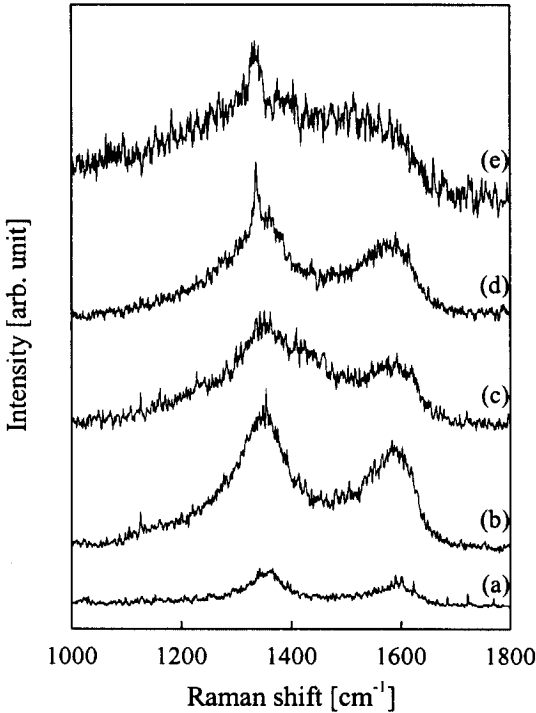


그림 6. H₂-CH₄-O₂ 계에서 O₂ 농도 변화에 대한 Raman 스펙트라 (H₂ : 50sccm, CH₄ : 0.5sccm) a : 0%, b : 0.2%, c : 0.6%, d : 1%, e : 1.2%

Fig. 6. Raman spectra at various O₂ concentrations from H₂-CH₄-O₂ gas mixture (H₂ : 50sccm, CH₄ : 0.5sccm) a : 0%, b : 0.2%, c : 0.6%, d : 1%, e : 1.2%

4. 결 론

H₂-CH₄ 계에서 유도 결합형 RF PACVD로 다이아몬드를 합성하는 경우 메탄농도가 0.3% 범위 내에서 잘 발달된 결정면을 가진 다결정 입자들이 나타났다. XRD 분석으로부터 0.3% 메탄농도에서 다이아몬드 분말의 회절 강도비와 잘 일치하는 다이아몬드 박막의 (111), (220)과 (311)면의 회절 강도비를 보인다. 합성된 박막의 Raman 스펙트라로부터 메탄농도 증가에 따라 다이아몬드 박막의 결정성이 저하됨을 알았다.

메탄농도가 높아져 활성화된 탄소성분이 증가할 때에 미량의 산소를 첨가하면 결정성이 좋은 다이

아몬드 박막을 얻을 수 있음을 알았다.

다이아몬드 박막의 결정성은 산소농도의 증가에 따라 대체적으로 증가하는 경향을 보이며, (111)면이 잘 발달된 cubo-octahedron 입자들의 형성은 1%의 산소농도에서 나타났다.

향후, 산업계에서의 필요성을 고려하여 코일의 반경을 증가시켜 대면적으로의 다이아몬드 코팅에 관한 연구를 계속 진행할 예정이다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한국과학재단 핵심전문연구 선정과제(과제번호 : 971-0911-064-2)에 의하여 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Liu and D. S. Dandy, Diamond Chemical Vapor Deposition, Noyes Publications, New Jersey, Ch. 1, 1995.
2. S. K. Choi, D. Y. Jung and H. M. Choi, "Intrinsic stress and its relaxation in diamond film deposited by hot filament chemical vapor deposition", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 14, No. 1, pp. 165~169, 1996.
3. Y. Chen, Q. Chen and Z. Lin, "High efficiency deposition of diamond film by hot filament chemical vapor deposition", J. Mater. Res., Vol. 11, No. 12, pp. 2957~2960, 1996.
4. G. L. Lin, J. T. Lue, C. L. Chen and I. N. Lin, "Raman studies of diamond film growth on fuse-silica substrates by a multi-step process", Thin Solid Films, Vol. 301, pp. 126~133, 1997.
5. H. C. Barshilia, B. R. Mehta and V. D. Vankar, "Growth of diamond thin film by microwave plasma chemical vapor deposition process", J. Mater. Res., Vol. 11, No. 4, pp. 1019~1024, 1996.
6. S. W. Reeve and W. A. Weimer, "Plasma diagnostics of a direct-current arcjet diamond reactor. II.

- Optical emission spectroscopy", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 13, No. 2, pp. 359~367, 1995.
7. S. Matsumoto, "Chemical vapour deposition of diamond in RF glow discharge", J. Mater. Sci. Lett., Vol. 4, pp. 600~602, 1985.
8. X. He, W. Li and H. Li, "Diamond-like carbon film synthesized by ion beam assisted deposition and its tribological properties", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 14, No. 4, pp. 2039~2047, 1996.
9. A. Gutierrez, M. F. Lopez, I. Garcia and A. Vazquez, "X-ray absorption and Auger electron spectroscopy studies of the quality of diamond thin films grown by the oxy-acetylene flame method", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 15, No. 2, pp. 294~297, 1997.