

구 자춘*, 오 정섭, 황 기웅
서울 대학교 전기공학과 플라즈마 Lab.

A Study on the Diamond Synthesis by MPECVD using CO-H₂ Mixture

Ku Jachun*, Oh Jeongseob, Hwang Kiwoong
SNU, Dep. of Electric Eng., PLASMA Lab.

ABSTRACT

Diamond is synthesized from the gaseous mixture of carbon monoxide and hydrogen by microwave PECVD. 10 x 10 mm² silicon wafers are used as the substrate, and it can be raised more than 900 °C by microwave absorption, radiation by plasma and bombardment of ions. The changes of the morphology and the growth rates of the deposits with the experimental conditions are examined by Scanning Electron Microscopy. The d values of all the deposited films coincide with those of powder diffraction data in XRD. In Raman spectra, the peak of the deposit coincides with that of the natural diamond which has a value of 1332.5 cm⁻¹, and the broad peak from 1360 cm⁻¹ to 1600 cm⁻¹ which represents the amorphous graphite was observed in the higher concentration of carbon monoxide.

요 약

CO 와 H₂ 의 혼합 기체의 마이크로파를 이용한 저압 플라즈마 기상 증착법으로 다이아몬드를 합성하였다. 증착 실험에서 기판으로는 10 x 10 mm²의 실리콘 웨이퍼를 이용하였고, 기판은 부가적인 가열 장치없이 마이크로파 흡수에 의한 유전체 가열과 플라즈마 접촉에 의해 적정 실험 온도까지의 상승이 가능하였다. 증착된 물질의 결정 및 형태상 구조는 SEM, Raman Scattering, XRD(X-ray Diffraction)를 통하여 확인되었다. SEM 사진을 통하여 다이아몬드의 형태상 경향성 및 성장 속도 등이 조사되었고, 증착된 박막의 XRD 결과에서는 분말 다이아몬드의 격자 상수 값과 거의 일치하는 값을 얻었다. 모든 박막의 Raman Spectra 에서, 천연 다이아몬드의 피크치인 1332.5 cm⁻¹와 일치하는 결과를 얻었고, CO 의 농도가 증가할수록 무정형 흑연상 구조를 나타내는 1360 ~ 1600 cm⁻¹사이의 폭 넓은 피크도 관측되었다. CO 기체를 탄소 공급원으로 이용한 다이아몬드 합성에서는, 메탄 가스를 이용했을 때보다 농도가 높더라도 다이아몬드와 동시에 생성되는 무정형 흑연상 구조의 선택적인 제거가 잘 되었다.

1. 서 론

다이아몬드는 이 세상 물질중 가장 강도가 높고, 구리나 알루미늄등과 비슷한 열적 전도성을 갖고 있으며, 전기적 절연체, 광학적 투과체이다.

이러한 특성을 갖는 다이아몬드의 인조 합성은 1955년 이래 활발해졌는데, 그 당시의 합성 방법은 F.P. Bundy [1]에 의한 고온, 고압법으로, 제작상 어려운 점이 많고, 합성된 다이아몬드의 이용도도 또한 제약되었다. 그 이후, 저압에서의 합성법은 J.C. Angus 등 [2]에 의해 연구되었는데, 두 단계 공정에 의존하여 합성하였다. 첫째, 소량의 다이아몬드 결함이 있는 얇은 층을 형성하고, 둘째, 고온, 고압에서 수소에 의한 다량으로 존재하는 흑연상 구조를 선택적 제거하여 다이아몬드 결함만이 기판상에 남게한다. 이러한 공정은 어느 정도의 인조 다이아몬드를 얻기 위하여 여러번 반복 실험해야만 했다.

최근에는 CVD 법 [3], Thermal Filament 법 [4], PECVD 법 [5] 등이 개발되어, 연속적인 다이아몬드 합성을 보고하고 있다. 대개의 실험 방법에서는 다이아몬드의 성장을 가속시키기 위하여, hydrogen-hydrocarbon 혼합 기체의 열적 분해에 관련된 평형 농도보다 수소의 농도를 더 높여 주는데, 열적 분해에서 생성된 atomic hydrogen이 다이아몬드를 제거하지 않고 흑연상 구조만 제거하는 선택적인 etchant로서 중요하기 때문이다.

PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)에서는 필요한 atomic hydrogen을 hydrogen-hydrocarbon의 저압 전기방전으로 얻을 수 있고, 생성된 atomic hydrogen과 hydrocarbon의 radical과의 화학적 반응에 의해 다이아몬드를 합성할 수 있다. 또, 이 방법에서는 이온의 온도와 전자의 온도가 같지 않은 열역학적으로 비평형 상태에서 물질을 합성하기 때문에 기판의 높은 온도가 필요하지 않다.

플라즈마를 발생시키는 방법으로 DC, r.f., μ -wave 등을 전원으로 이용하는데, μ -wave를 이용하여 발생된 플라즈마는 r.f. 보다 일반적으로 약 10~100배 정도의 높은 플라즈마 밀도를 얻을 수 있기 때문에, μ -wave를 이용한 PECVD는 물질 합성에 있어 r.f. 에서보다 빠른 성장속도를 가진다.

2. 실험 방법

2.1 장치의 구성 및 실험 조건

그림 1은 실험에 사용된 시스템의 개략도이다. 2.45 GHz의 마이크로파는 마그네트론에서 발생하여, TE₀₁ mode의 출력만이 전달되도록 설계된 사각도파관을 통하여 방전실로 입사되는데, 전원(마그네트론)측과 부하(플라즈마)측 임피던스 정합은 사각도파관 중간에 설치한 3개의 정합 탐침에 의해 이루어졌다.

방전실은 직경 40 mm의 석영 튜브로 이루어졌고, 방전실의 부부는 도파관에서 전달된 마이크로파의 전력이 방전실을 진행해 나갈 때 따라 감소하도록 슬리브형으로 제작하였다. 기체 방전

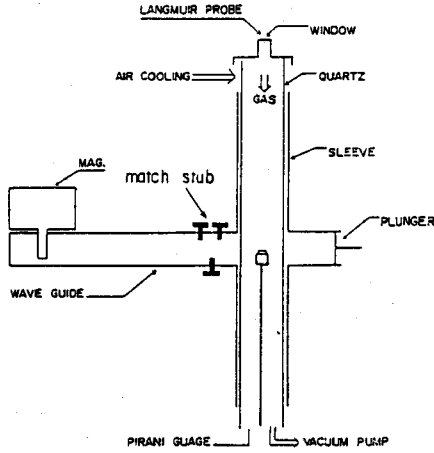


그림 1 실험 장치 개략도

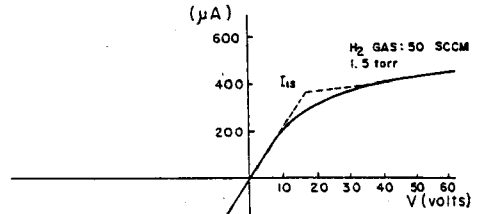


그림 2 I - V 특성 곡선

실험을 하였을 때, 도파관과 방전실이 교차하는 중앙 부분에서 국부적으로 밀도 높은 플라즈마가 발생되는 것을 관측할 수 있었다.

진공은 로타리 펌프를 사용하여 초기 10^{-2} torr 까지 빼기 한 후 실험을 수행하였고, 실험 전과 실험 도중의 압력은 각각 pirani gauge와 capacitance manometer로 측정하였다.

방전 기체로 고순도 수소(99.999%)와 일산화탄소(99.3%)를 각각의 MFC(Mass Flow Controller)를 통하여 일정 비율로 섞어 반응실 상단부에서 플라즈마가 발생하는 중심부로 이동하도록 하였으며, 플라즈마 중심부에 물질이 증착되는 기관으로 실리콘 웨이퍼를 이용하였다. 실리콘 웨이퍼(P-type, orientation-111)는 다이아몬드 파우더(0.5~3 μm)로 grinding 하여 mechanical deformation을 생성시킨 것과 안한 것의 두 종류를 증착 기관으로 이용하였으며, 이 두 기관의 플라즈마 내에서의 지지는 부도체인 알루미늄을 사용하였다. 실험 도중의 실리콘 웨이퍼의 온도는 반응실 상부의 석영 유리창을 통하여 optical pyrometer로 측정하였다.

사용된 실험 변수와 조건은 아래와 같다.

- CO 농도 : 4.8~30 vol.%
- 압력 : 60 torr
- 기관 온도 : 920~930 °C

증착 실험전 실리콘 기관은 5 분 동안 수소 플라즈마에 의한 표면 cleaning 후, 증착 실험을 수행하였다.

2.2 플라즈마의 밀도와 전자의 온도

생성되는 plasma 의 밀도와 전자의 온도는 Double Langmuir Probes 를 이용하여 측정하였다.

Double probe는 Si 기관이 위치하는 plasma 의 중앙에 놓이게 되고, 이 probe 양단에 DC voltage 를 인가하면 전류 I 가 흐르게 된다. (+) 로 bias 된 probe 에 흐르는 전자의 전류는 다른 probe 에 흐르는 이온의 전류에 의해 제한되기 때문에, I - V 특성 곡선은 그림 2 에 나타나 있는 것과 같이 (+) 전류와 (-) 전류는 대칭적이다.

I - V 특성 곡선은 X-Y plotter (RIKADENKI RW-11T) 를 double probes circuit 에 연결하여 얻어 냈고, I_{s1} 와 I_{s2} 에 의해 plasma 의 밀도를 구할 수 있고, 전자의 온도는 semi-log method [5] 로 계산하였다.

3. 실험 결과 및 검토

3.1 플라즈마의 전자 온도와 밀도

압력에 따른 전자 온도와 밀도의 변화는 Double Langmuir Probes 법으로 측정하였다. 방전 기체는 수소 (H_2) 를 사용하였고, flow rate 는 50 SCCM 으로 고정시켜 실험하였다.

그림 3 과 그림 4 는 각각 압력에 따른 전자의 온도 (T_e) 와 이온의 밀도 (Ni) 의 변화를 나타낸다. 전자의 온도는 10~60 torr 에서는 압력이 증가함에 따라 증가하는 경향이 있는데, 낮은 압력 (1.5 torr) 에서는 10 torr 에서의 전자 온도보다 높은 값을 갖는 결과가 일어났다. 이러한 현상은 일반적인 글로우 방전에서 흔히 나타나는 결과로서, 어느정도 낮은 압력 (본 장치에서는 1.5 torr) 에서는 전장에 의해 가속된 전자들이 중성 원자나 이온들과의 충돌이 적어 자신이 갖고 있는 에너지를 별로 잃지 않기 때문에, 1.5 torr 에서는 10 torr 에서보다 높은 전자 온도를 갖는 것이라 생각된다.

이온의 밀도는 압력이 증가함에 따라 선형 함수적으로 증가하고, 실험 조건 (40~60 torr) 에서 약 $5 \sim 8 \times 10^{11} [cm^{-3}]$ 의 값을 얻을 수 있었다. 또, 압력이 증가함에 따라서 기관의 온도도 증가하는데, 이것은 압력이 증가함에 따라 기관 주변에 높은 에너지를 가진 이온들이 증가하여, 이온들의 기관에 대한 충돌이 빈번해지는데, 이러한 이온들의 충돌이 기관의 온도를 변화시킨다. 기관의 적정 온도는 기관 지지대의 미소 상하 위치 변화로 조절하였다.

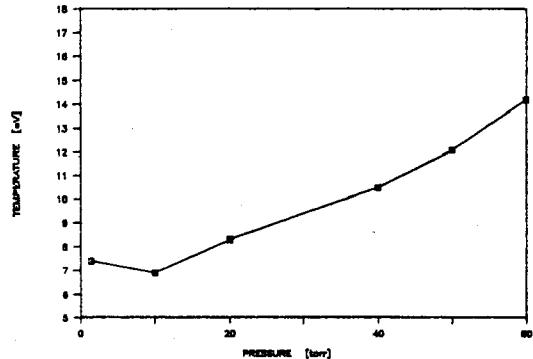


그림 3 전자 온도 v.s. 압력

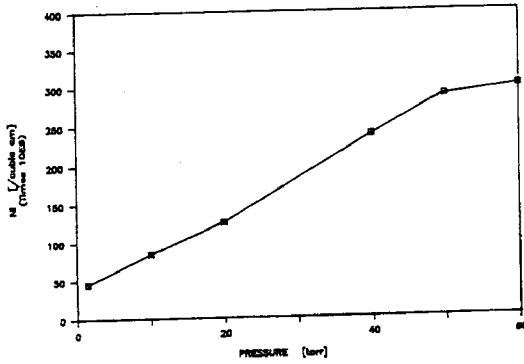


그림 4 이온 밀도 v.s. 압력

3.2 CO의 농도에 따른 다이아몬드 구조 변화

그림 5에 CO 농도에 따른 증착된 다이아몬드의 형상이 보여진다. 전 농도를 걸쳐 다이아몬드의 형상은 cubo-octahedral 형태나, 기상 증착에서 흔히 관찰될 수 있는 쌍결정 형태(2-fold, 5-fold) 등 들이 많이 보인다. 농도가 낮으면 ((a), (b)), {111}면 뿐만 아니라 {100}면도 웨이퍼 상에서 많이 보이는데, 이것은 메탄-수소의 혼합 기체를 이용한 증착 실험에서와 같은 경향성을 띤다. 농도가 증가하면 ((c), (d), (e)), 저농도에서 보이지 않던 tetragonal pyramid 형태의 다이아몬드 형상이 눈에 띄게 관찰된다. 그리고, 30 vol. %에서는, 입자들의 커다란 결정면에서 2 차 입자적인 생성물도 보인다.

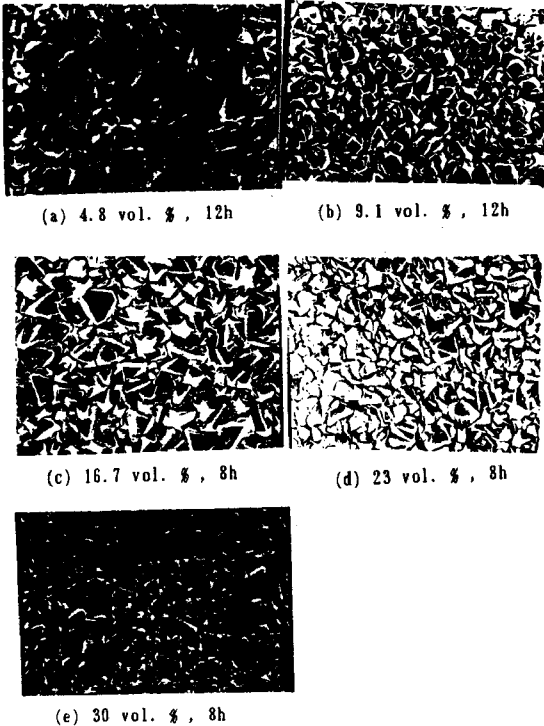


그림 5 CO 농도에 따른 박막의 SEM 형상

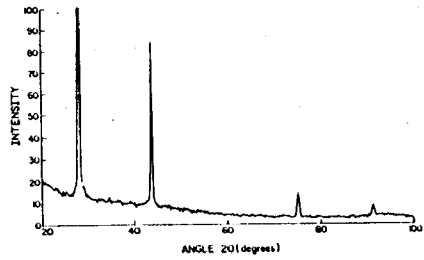


그림 6 증착된 다이아몬드박막의 XRD 결과

그림 6은 CO의 농도가 23 vol.%에서 증착된 박막의 XRD 결과를 나타낸다. 각각의 박막은 PDD(Powder Diffraction Data)의 d 값과 거의 일치하는 것을 볼 수 있었고, 증착된 다이아몬드 박막의 피크 강도를 PDD와 비교하면, {111}면의 피크 강도가 다른 피크 강도보다 상대적으로 더 큰 것을 관측하였다.

실리콘 웨이퍼 위에 증착된 다이아몬드 박막의 Raman Spectra는 그림 7에 보여진다. 각각의 CO 농도에서 측정된 라만 결과에서 천연 다이아몬드의 라만 피크치인 1332.5 cm⁻¹와 일치하는 피크를 관측하였다. 농도가 증가하면, 무정형 흑연상 구조를 나타내는 1360~1600 cm⁻¹ 사이의 폭넓은 피크도 보인다. 이러한 결과는, CO의 농도가 증가할 수록 증착되는 다이아몬드와 동시에 생성되는 흑연상 구조를 플라즈마 내의 atomic hydrogen들이 충분히 선택적 제거를 하지 못하기 때문에, 고농도의 Raman Spectra에서 다이아몬드 피크 뿐만 아니라 무정형 흑연상 구조의 피크도 검출되는 것이라 할 수 있다.

그림 8은 CO 농도에 따른 입자 성장 속도를 나타낸다. 입자의 성장 속도는 실험 초기에 생성되어 계속 성장한 것으로 보이는 최대 입자들의 평균 크기를 증착 시간으로 나눈 값이다.

기관 표면 위에서의 다이아몬드 결정화에 대하여 hydrocarbon의 direct collision mechanism을 적용하면 ([6], [7]), 성장 속도는 기관 표면 위의 hydrocarbon의 분압에 비례한다. 그림 8에서 보면 다이아몬드 입자의 성장 속도는 CO의 농도에 대해 근사적으로 선형적 증가하는 것을 볼 수 있다.

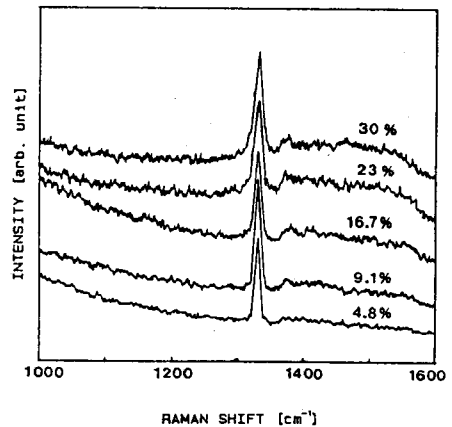


그림 7 CO 농도에 따른 Raman Spectra

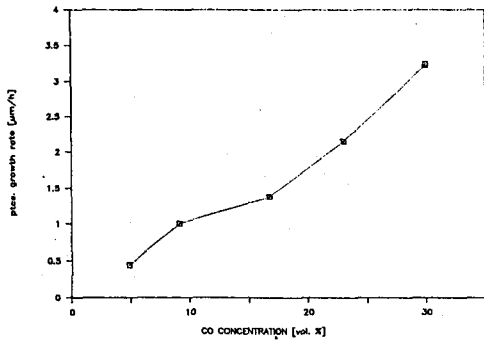


그림 8 입자 성장 속도 v. s. CO 농도 (vol.%)

4. 결론

CO-H₂ 혼합 기체를 이용한 MPECVD로 다이아몬드를 합성하였다. SEM, XRD를 통하여 실리콘 웨이퍼 위에 증착된 물질들이 다이아몬드임을 확인하였다. 또, Raman Scattering 결과에서는 다이아몬드의 결정 확인뿐만 아니라 반응 기체로서의 수소 기체 첨가 역할을 알 수 있다. 즉, CO의 농도(vol.%)가 증가할수록 박막속에 다이아몬드뿐만 아니라 무정형 흑연상 구조도 같이 결합되어있는 것이 관찰되었는데, 이것은 수소의 플라즈마상에서 생기는, 흑연상 구조를 제거시키는 etchant로서의 atomic hydrogen이 CO의 농도가 증가할수록 상대적으로 감소하기 때문에, 고농도의 실험에서 다량으로 생성, 결합되는 흑연상 구조를 충분히 제거시켜주지 못한다.

CO기체를 다이아몬드 합성원으로 이용하였을 때, CO의 농도가 4.8 ~ 30 vol.%일 때, 0.44 ~ 3.23 μm/h의 입자성장 속도가 얻어졌다. 이것은 동 실험 장치에서 수행된 메탄 기체를 이용한 다이아몬드 합성 결과에서, 메탄의 농도가 1.0 vol.%일 때, 입자 성장 속도가 0.85 μm/h인 값과 비교해 보았을 때, 상당히 빠른 성장 속도를 갖고, 고농도의 합성이다.

증착 실험시 실리콘 웨이퍼의 표면 온도는 optical pyrometer로 920~930 °C일 때 양질의 다이아몬드 입자 및 박막을 얻을 수 있고, 다이아몬드 파우더로 grinding하여 mechanical deformation을 준 기반에 증착된 다이아몬드의 밀도가 높고 균일한 박막을 얻을 수 있었다.

5. 참고 문헌

- [1] F.P. Bundy, H.T. Hall, Nature, 164, 51 (1955)
- [2] J.C. Angus, H.A. Will and W.S. Stanko, J. Appl. Phys., 39, 2915 (1968)
- [3] B.V. Spitsyn, L.L. Baulov and B.V. Derjaguin, J. Cryst. Growth, 52, 219 (1981)
- [4] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka, Japan J. Appl. Phys. 21, L183 (1982)
- [5] R.A. Morgen, Plasma etching in semiconductor fabrication, ch 7, (1985)
- [6] The Chemical Society of Japan, 10, 1642 (1984)
- [7] D.V. Fedoseev, V.P. Varnin, Russ. Chem. Rev., 53(5), 435 (1984)