

## 직류 열 플라즈마를 이용한 다이아몬드 합성에 관한 연구

김 원규, 황 기웅  
서울 대학교 전기 공학과

### PREPARATION OF DIAMOND FILM BY DC THERMAL PLASMA

Won Kyu Kim and Ki-Woong Whang  
Seoul National University

#### ABSTRACT

A DC thermal plasma system has been designed and constructed to obtain diamond films from a mixture of CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>. The effects of the deposition conditions such as substrate temperature (850 °C - 1050 °C), gas mixing ratio (0.5 - 1.5 % CH<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>), chamber pressure (50 - 200 Torr), axial magnetic field (0 - 900 Gauss) on the diamond film properties such as morphology, purity of the film and deposition rate, etc. have been examined with the aids of Scanning Electron Microscopy, X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy. Under optimum conditions, high quality diamond films can be obtained with high deposition rate (>1 μm/min). Both of the growth rate and particle size increased with the substrate temperature but the morphology changed from the faceted to unshaped when the temperature deviates its proper range. Furthermore, higher growth rates of 1.5 μm/min can be obtained by applying an axial magnetic field to plasma torch. The observed values of interplanar spacings of diamond were in a good agreement with the values reported in ASTM data and all deposits have the diamond peak of 1332.5 cm<sup>-1</sup> in the Raman Spectra.

#### 2. 실험 장치

본 실험에 사용된 직류 열 플라즈마 시스템의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 플라즈마 토치의 음극은 8 mm 직경의 텅스텐 - 2% 산화토륨 합금을 사용하였고 양극 및 노즐은 내경 6 mm의 무산소동을 사용하였다. 외부자장을 인가하기 위하여 토치 주위에 220 T 자장 코일을 설치 하였다. 최대 200 A를 흘렸을 때의 코일 중심부 자장은 2600 G 였고 토치 노즐에서의 자장은 1200 G 이었다.

코팅 실험에 들어가기 전의 초기 진공은 10<sup>-3</sup> Torr 이고 이후 플라즈마 가스를 주입하고 배기관에 부착된 밸브를 조정해 줌으로써 반응기 압력을 증가시킬 수 있고 이때 전원에서 고주파 불꽃 발진에 의해 비이행성 직류 열 플라즈마를 발생시켰다. 발생된 플라즈마 제트가 주어진 공정 조건에서 안정하게 분사되게 되면 서터를 올리고 기판 지지대상에 부착된 몰리브덴 기판을 원하는 위치에 이동시키고 코팅 실험을 수행하였다. 막 합성 과정에서 기판 표면 온도는 방사 온도계 및 Thermocouple에 의해 측정되었다. 기판 온도는 용사 거리, 아르곤 가스 유량 및 입력 파워 등을 조절함으로써 700 °C 에서 1100 °C까지 변화시킬 수 있었고 반응기 압력은 가스 유량 및 진공 밸브를 조절해줌으로써 1 Torr 에서 760 Torr 까지 변화시켰다. 이러한 실험 조건을 표 1에 정리하였다.

#### 1. 서론

인조 다이아몬드는 그 물리적, 광학적 특성의 우수성으로 말미암아 대단히 각광받고 있으며 그 응용 분야 또한 빠른 속도로 확장되고 있다. 특히 기존의 고압 (50,000~100,000 Kg/cm<sup>2</sup>) 합성법이 가지는, 장치 제작상의 어려움을 비롯한 여러가지 문제를 해결하기 위하여 저압에서의 기상합성 공정에 대한 많은 연구가 시도되고 있다. 이러한 방법으로는 열 필라멘트 CVD법 [1], 초고주파 플라즈마 CVD법 [2], 고주파 플라즈마 CVD법 [3], EACVD (Electron Assisted CVD) 법 [4], 레이저 CVD법 [5], 직류 열 플라즈마 CVD법 [6], 고주파 유도 열 플라즈마 CVD법 [7], 전자 공명 (ECR) CVD법 [8], 직류 플라즈마 제트법 [9], 중공음극 (Hollow Cathode) CVD법 [10], 이온빔 CVD법 [11], 아크 방전 플라즈마 CVD법 [12], 연소 불꽃법 [13], 초고주파 플라즈마 토치 CVD법 [14]등을 들 수 있다. 이들 중에서도 특히 직류 열 플라즈마를 이용한 다이아몬드 합성법은 가장 높은 증착 속도를 기록하고 있어서 유력시되고 있으나 [15], 증착조건에 변화에 따른 다이아몬드 막특성 분석에 대한 구체적인 자료가 미흡하고 특히 플라즈마의 직접제어에 의한 다이아몬드 막특성 변화에 관한 연구는 아직 이루어지지 못하고 있다.

따라서 본 연구에서는 직류 열 플라즈마 공정에 있어서의 각 변수들-기판 온도 변화, 기체 혼합비, 반응기 압력등-의 변화에 따른 다이아몬드의 막 특성의 변화를 분석하고 특히 외부 자장을 인가함으로써 플라즈마 특성을 변화시키고 이러한 변화가 다이아몬드의 성장 속도에 미치는 영향을 분석하였다.

Arc Voltage	14-20	[V]
Arc Current	200-300	[A]
Spraying distance	10-30	[mm]
Substrate Temperature	850-1050	C
Magnetic Field	300-900	[Gauss]
Ar Flow Rate	3-5	[SLM]
H <sub>2</sub> Flow Rate	1-2	[SLM]
CH <sub>4</sub> Flow Rate	5-15	[SCCM]
Chamber Pressure	50-200	[Torr]
Deposition Time	30	[min]

Table 1. Experimental conditions

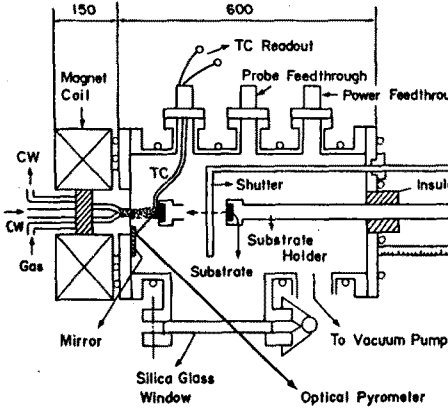


Fig.1. Schematic drawing of DC thermal plasma system.

3.1 기판 온도 특성 변화에 따른 실험 결과

그림 2는 기판 온도의 변화에 따른 다이아몬드 미세 입자의 Morphology 변화를 SEM으로 관찰한 것이다. 다이아몬드 입자의 크기와 증착속도는 온도의 증가에 따라 대체로 증가하는 경향을 보였으나 기판온도가 1050 °C 이상인 경우에는 입자 형상이 각진 형태에서 둥근 형태로 바뀌었다. 다이아몬드 막의 증착 속도는 기판 온도가 800 °C에서 1000 °C까지 증가함에 따라 0.7 μm/min 으로부터 1.0 μm/min 까지 증가하였다. 그림 3은 코팅된 다이아몬드 막의 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 여기서 모두가 기판재료인 Mo 피크치들과 더불어 다이아몬드 피크들이 관찰되었고 이 값들은 ASTM 자료에 보고된 천연 다이아몬드의 PDD ( Powder Diffraction Data ) 격자 상수 값들과 일치하였다.

기판 온도 변화에 따른 X 선 회절 패턴은 거의 일정한 결과를 보였으나 라만 산란에 의한 스펙트럼은 각각 상이한 결과를 보였으며 이를 그림 4에 나타내었다. 그림에서 보듯이 천연 다이아몬드의 특성 피크 ( 1332.5 cm<sup>-1</sup> ) 와 일치하는 곳에서 피크치를 나타내고 있으며 950 °C 에서 가장 높은 강도의 다이아몬드 피크를 관찰할 수 있었고 900 - 950 °C 의 온도 영역을 벗어날 경우에는 (b), (c) 의 경우와 같이 1560 cm<sup>-1</sup> 에 위치한 넓은 밴드의 흑연 및 무정형 탄소 피크가 동시에 관찰되었다. 특히 1050 °C 이상의 기판 온도에서는 (c) 에서 보는 바와 같이 거의 흑연 구조로 변화하였음을 알 수 있다.

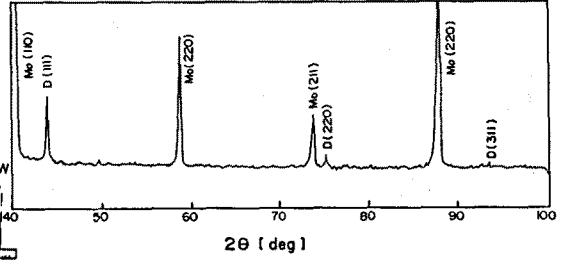


Fig.3. X-Ray Diffraction patterns of deposited diamond films on Mo substrate ( Sample (b) of Fig.2.)

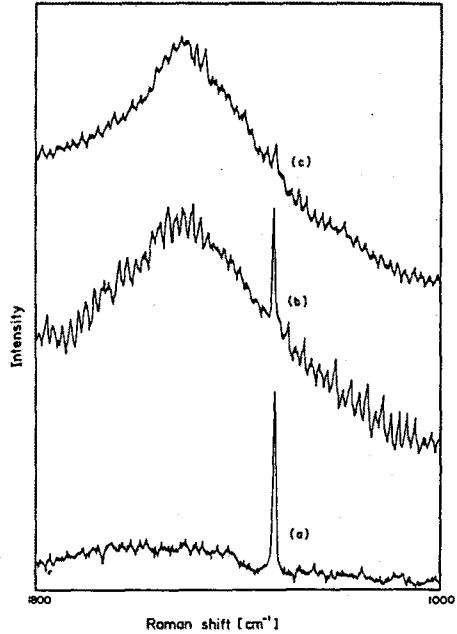


Fig.4. Raman spectra of diamond films. The substrate temperature is (a) 950 C, (b) 850 C, (c) 1050 C. (Gas mixing ratio: 0.5 %, Chamber pressure: 50 Torr)

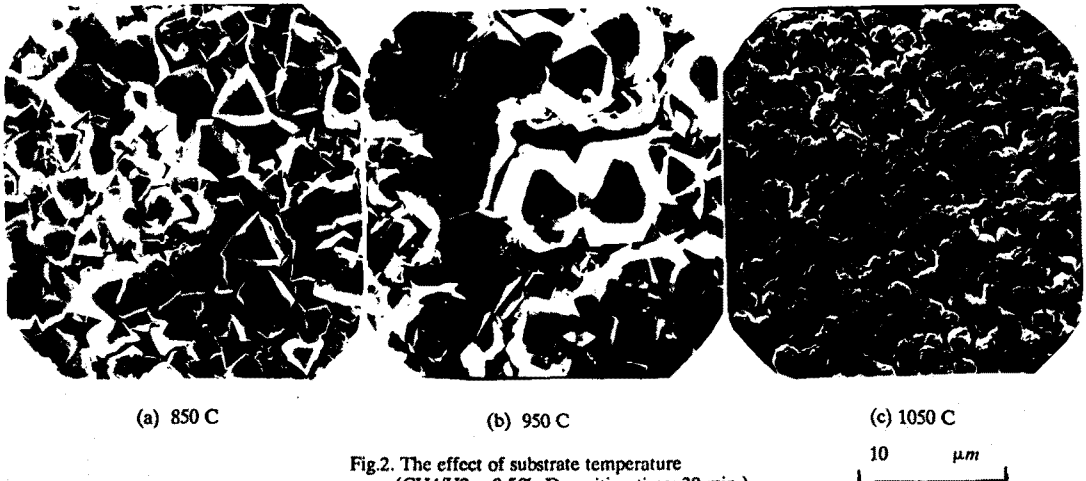


Fig.2. The effect of substrate temperature (CH4/H2= 0.5% ,Deposition time: 30 min.)

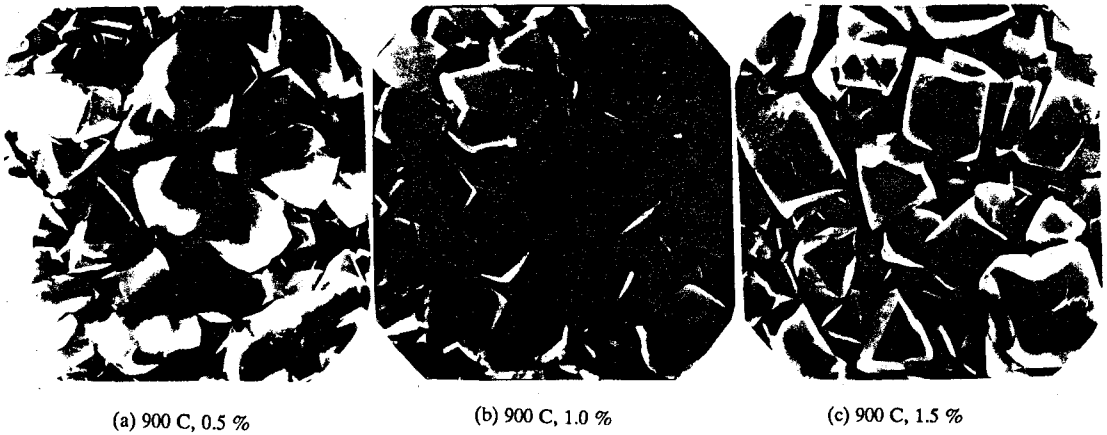


Fig.5. The effect of gas mixing ratio (CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>) (Deposition time: 30 min)

3.2 기체 혼합비 변화에 따른 실험결과

메탄가스의 수소에 대한 혼합비를 변화시켰을 경우에 코팅된 다이아몬드 미세입자의 Morphology 변화를 그림 5에 나타내었다. 기체 혼합비를 변화시켰을 경우 입자크기 변화나 증착속도는 거의 유사한 결과를 보였으나 그 Morphology는 그림에서 보듯이 뚜렷한 변화를 관찰할 수 있다. 메탄의 농도가 증가함에 따라 다이아몬드 입자의 <100> 면이 점차 증가하는 경향을 보였으며 이는 다이아몬드 입자의 구조가 Octahedral 구조로부터 Cubic 구조로 바뀌어가고 있음을 보여주고 있다. 각각의 혼합비에 대한 라만 산란 스펙트럼을 그림 6에 나타내었다. 그림에서 보듯이 각 경우 모두 1332.5 cm<sup>-1</sup>의 다이아몬드 특성 피크를 뚜렷이 나타내고 있으나 기체 혼합비가 0.5 % 에서 1.5 % 로 증가함에 따라 흑연 구조에 기인한 광역 밴드의 피크치가 점차 증가함을 알 수 있다. 메탄 농도가 미량씩 증가함에 따라 플라즈마는 조금씩 불안정해지는 경향이 있으며 2 % 이상의 메탄가스가 혼합되었을 때는 플라즈마가 매우 불안정하고 코팅막이 흑연화되어버림을 관찰할 수 있었다.

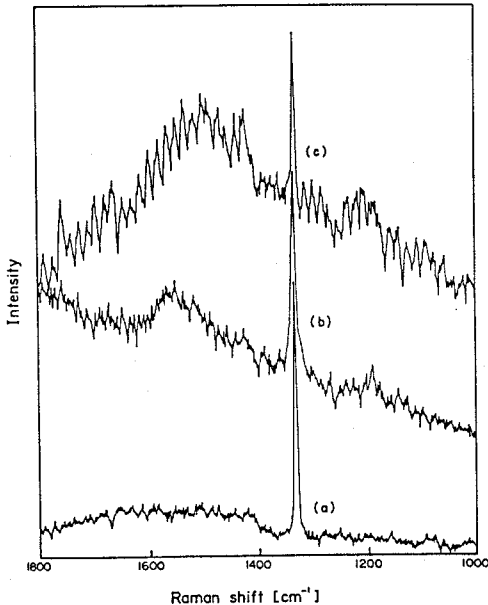


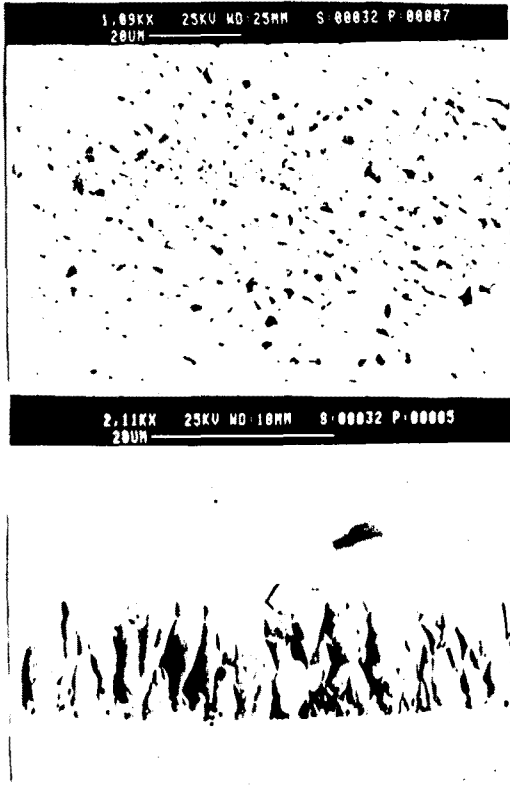
Fig.6. Raman spectra of diamond films. The gas mixing ratio is (a) 0.5 %, (b) 1.0 %, (c) 1.5 % (Substrate temperature: 900 C, Chamber pressure : 50 Torr)

3.3 압력변화에 따른 실험결과

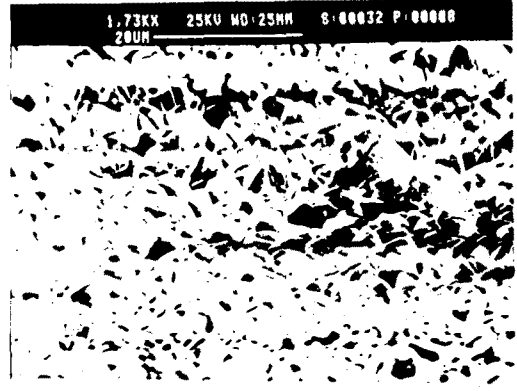
반응기 압력이 낮아질수록 플라즈마 제트의 용적이 커지고 더욱 고속화되게 된다. 그러나 이제까지의 플라즈마 제트를 이용한 다이아몬드 코팅에 있어서는 비교적 높은 압력 범위 ( 100 - 300 Torr ) 에서만 코팅을 실시하였고 [9], [15], 100 Torr 이하의 압력에서는 보고된 바가 없다. 따라서 본 실험에 있어서는 낮은 압력에서의 실험을 주로 하였으며 50 Torr 에서 양질의 다이아몬드 막을 합성할 수 있었다. 반응기 압력이 100 Torr 이상으로 증가할 경우에도 역시 다이아몬드 막을 얻어낼 수 있었으나 동일한 조건에서의 낮은 압력에서 코팅된 막과 비교할 때 막 균일도 및 다이아몬드 막과 기판 간의 부착력이 약한 단점이 있다. 100 Torr 이상에서 코팅된 다이아몬드 막을 X선 회절 및 라만 산란 스펙트럼으로 분석하였을 때 50 Torr 압력에서의 결과와 거의 유사함을 알 수 있었다.

3.4 자장세기 변화에 따른 실험결과

발생된 플라즈마에 축방향 자장을 인가하였을 때 아크 전압이 증가하고 플라즈마가 안정화된다. 이는 축상 자장에 의한 플라즈마 내 입자의 구속이 기인하고 있으며 따라서 플라즈마 제트내의 입자 밀도 및 온도가 증가하리라고 기대된다. 이는 즉 외부 자장의 세기를 증가시킴으로써 더욱 강력하고 안정화된 플라즈마 제트를 얻을 수 있음을 의미한다. 실제 실험에서도 자장을 가할수록 플라즈마의 크기가 증가하고 고위도의 플라즈마 제트가 되는 것을 직접 관찰할 수 있었으며 이는 합성된 다이아몬드 막에도 현저한 변화를 가져왔다. 자장 세기의 변화에 따라 코팅된 다이아몬드 막의 표면 및 단면 모양을 SEM 촬영을 통해 관측하였고 이를 그림 7에 나타내었다. 그림에서 보듯이 30 분간 증착된 막의 두께가 0 Gauss 에서 20 - 30 μm 정도이던 것이 600 Gauss 에서는 최대 50 μm 까지 코팅되었고 이는 막 성장 속도가 분당 1 μm 미만에서 분당 1.5 μm 까지 증가하였음을 말해준다. 그러나 단면 사진에서 알 수 있듯이 막의 균일도가 나빠짐을 볼 수 있다. 600 Gauss 에서 코팅된 다이아몬드 막의 라만 산란 스펙트럼을 그림 8에 나타내었다. 그림에서 보듯이 다이아몬드 특성 피크가 1332.5 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었으나 아울러 1360 cm<sup>-1</sup> 및 1560 cm<sup>-1</sup> 부근에 위치한 넓은 밴드의 흑연 구조에 의한 피크가 같이 관찰되었다. 이는 자장이 존재할 경우 플라즈마 내부의 활성화된 기체가 때문이라고 판단되며 흑연구조가 동시에 증가하는 이유는 플라즈마 유속이 급증하고 플라즈마 내부 입자 운동이 변화한 상태에서 아직 최적 공정 조건을 찾아내지 못했기 때문이라고 생각된다.



(a)



(b)

Fig.7. Surface and cross sectional microstructures of diamond films.

The magnetic field is  
 (a) 0 Gauss, (b) 600 Gauss  
 ( Substrate temperature : 900 C,  
 Gas mixing ratio : 0.5 %,  
 Chamber pressure : 50 Torr,  
 Deposition time : 30 min )

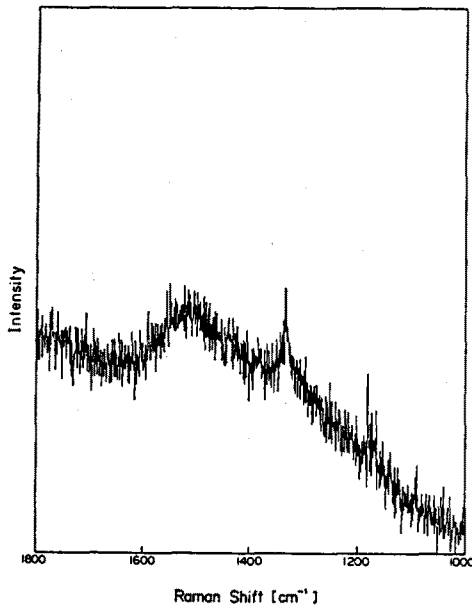


Fig.8. Raman spectrum of the deposited diamond film with the magnetic field of 600 Gauss.  
 ( Substrate temperature : 900 C  
 Gas mixing ratio : 0.5 %  
 Chamber pressure : 50 Torr )

#### 4. 결론

기판온도, 기체 혼합비 및 반응기 압력등의 조업조건 변화에 따른 다이아몬드 막 특성의 변화를 분석하였다. 특히 50 Torr 정도의 낮은 압력조건에서 양질의 다이아몬드 막을 얻을 수 있었고, 외부 자장을 통한 플라즈마의 직접 제어에 의하여 다이아몬드 합성 막의 성장 속도를 높일 수 있었다. 기판 온도 850 - 950 °C, 기체 혼합비 0.5 - 1.5 % 영역이 양질의 다이아몬드 막 합성에 적합하였으며 그 이외의 변수 영역에서는 흑연상 구조가 증가하게 되고 입자의 Morphology는 결정면이 발달한 각진 구조에서 둥근 형태의 구조로 변환되었다. 축상자장을 0 Gauss에서 600 Gauss로 변화시켰을 때 다이아몬드 막의 성장 속도는 1 μm/min에서 1.5 μm/min까지 증가하였다.

#### Reference

1. S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka, J. Mat. Sci. 17, 3106 (1982).
2. M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka, J. Cryst. Growth 62, 642 (1983)
3. S. Matsumoto, J. Matter. Sci. Lett. 4, 600 (1985).

4. A. Sawabe and T. Inuzuka, Appl. Phys. Lett. 46 (2) , 146 (1985).
5. K. Kitahama, K. Hirata, H.Nakamatsu and S. Kawai, Appl. Phys. Lett. 49 (11) ,728 (1987).
6. K. Suzuki, A. Sawabe, H. Yasuda and T. Inuzuka, Appl. Phys. Lett. 50 (12) ,728 (1987).
7. S. Matsumoto, M. Hino and T. Kobayashi, Appl. Phys. Lett. 51 (10), 737 (1987).
8. J. Suzuki, H. Kwarada, K. Mar, J. Wei, Y.Yokota and A. Hiraki, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (2), 27 (1989).
9. K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kwarada, and N. Koshino, Appl. Phys. Lett. 52 (20), 1658 (1988).
10. B. Singh, O.R. Mesker, A. W. Levine, and Y. Arie, Appl. Phys. Lett. 52 (20) , 1658 (1988)
11. M. Kitabatake and K. Wasa, J. Vac. Sci. Technol. A 6 (3), 1793 (1988).
12. F. Akatsuka, Y. Hirose and K. Komaki, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (9), L1600 (1988).
13. Y. Hirose in 1st Int. Conf. on the New Diamond Sci. and Technol. , 38 (1988).
14. Y. Mitsuta, T. Yoshida, and K. Akashi, Rev. Sci. Instrum. 60 (2), 249 (1989).
15. N. Ohtake, H. Tokura, Y. Kuriyama, Y. Mashimo and M. Yoshikawa in Proceedings of the First International Symposium on Diamond and Diamond-Like Films, edited by J. P. Dismukes (Electrochem. Soc. Proc. 89 - 12, Pennington, NJ 1989) pp 93 - 105.