

고주파-마이크로파 2단계 공정에 의한 다이아몬드 막의 성장

박 상현*, 우 복만*, 박 재운*, 이 상희**, 이 덕출***

*경남대 전기공학과, **생산기술연구원 생활산업기술개발센터, ***인하대 전기공학과

Growth of diamond films by RF-MW two step process

Sang-Hyun Park*, Bog-Man Woo*, Jae-Yoon Park*, Sang-Hee Lee**, Duk-Chul Lee***
*Kyungnam University, **KITECH, ***Inha university

Abstract - To grow the diamond films by using RF-MW two step process, at first, diamond seeds were deposited on silicon substrate by RF plasma CVD, and then a diamond layer grown by MW plasma CVD on the seeds. The grain-size of diamond films deposited by using RF-MW two step process was smaller and denser and also, crystallinity of diamond film was better than those of the MW plasma CVD process. The deposited diamond films were analyzed by SEM(scanning electron microscopy), XRD(x-ray diffraction), and Raman spectroscopy.

1. 서 론

1954년 인류 최초로 고온·고압 법에 의해 인공 다이아몬드가 합성된 이래로, 다이아몬드의 기상합성에 관한 연구는 1950년대 후반부터 시작되었으며, 다이아몬드 또는 다이아몬드 분말을 기판으로 하고, 탄화수소의 열분해로 기판 위에 다이아몬드를 성장시켰다. 탄소석출물로부터 흑연구조의 탄소를 선택적으로 수소 또는 산소 분위기 중에서 제거하여 다이아몬드 만을 잔류시키는 방법을 이용하였고, 남은 석출물이 다이아몬드라는 것은 X-선 회절, 전자회절, 화학분석, 비중측정, Raman분광 등에 의하여 확인되었다. 이와 같은 기상합성법을 모색한 1980년까지를 기상합성법의 제1기라 한다. 그 이후 1986년까지는 화학수송 반응법, 열 필라멘트법, 마이크로파 플라즈마법, 고주파 플라즈마법 등 기상합성법에 의해 기본적인 여러 가지의 합성법이 개발된 것과 함께 기상합성법으로 합성된 다이아몬드가 천연다이아몬드에 비하여 손색이 없다는 것을 나타내는 시기로써 제2기라 불리워졌다. 1987년 이후는 제3기로서, 그 때까지 개발된 합성법의 결점을 보완한 합성법, 예를 들면, 석출속도의 고속화 또는 플라즈마법에서의 대면적화 등이 시도되었고, 일본에서는 기상합성 다이아몬드도 다이아몬드 코팅공구로서 실용화되어 시판되고, 스피카용 tweeter 에도 실용화되었다. 그러나 아직 실용화에 있어서 문제점이 많이 산적해 있다. 고속도화, 대면적화, 고품질화, 기판온도의 저온화, 헤테로에피택셜 성장 등 단독으로 또는 복합적으로 해결하지 않으면 안될 과제가 많다.¹⁾

한편 국내에서는 다이아몬드 기상합성의 제3기에 들어선 1989년부터 서울대를 비롯하여 여러기관에서 다이아몬드 기상합성에 관하여 연구하기 시작하였으며, 십여년이 지난 오늘날 많은 대학과 연구기관에서 활발히 연구하고 있으나, 아직 실용화에는 이르지 못하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 기판 위에 성장되는 막의 균일성과 기판에 대한 부착력을 증가시키기 위한 연구의 일환으로 실리콘기판 위에 성장되는 다이아몬드막의 결정입자의 크기가 작고 조밀한 다이아몬드 막을 성장시키기 위하여 수소와 메탄가스로부터 실리콘기판 위에 고주파플라즈마 법으로 다이아몬드 시드를 만들고, 마이크로파 플라즈마

법으로 수소와 메탄 및 산소가스로부터 다이아몬드 시드를 다이아몬드 막으로 성장시키고, 성장된 다이아몬드 막의 특성을 조사하였다.

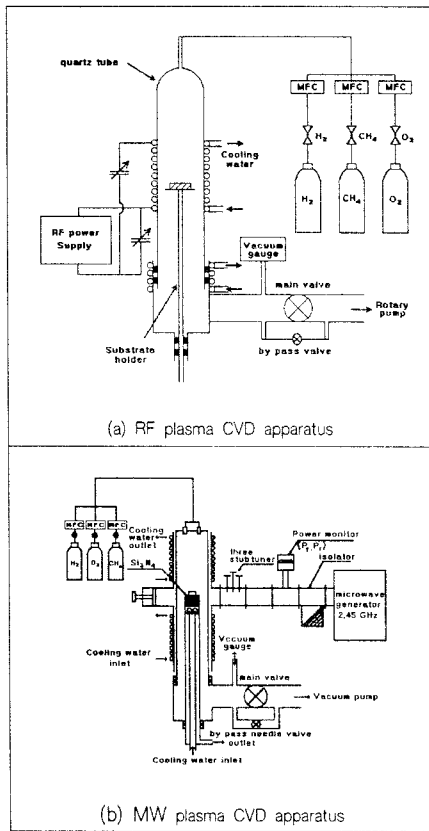
2. 실험장치 및 실험방법

실험에 사용한 유도형 고주파 플라즈마 CVD장치와 마이크로파 플라즈마 CVD장치의 개략도는 그림 1과 같다. 그림 1(a)의 13.56(MHz)의 고주파전원은 본 연구실에서 4CX3000을 출력관으로 사용하여 설계·제작한 5[KW]급이며, 석영반응관은 직경이 50(mm), 길이가 750(mm)이고, 부하코일은 직경이 1/4(inch)인 구리관으로 내경이 60(mm)가 되도록 9회 감았고, 탱크전류에 의한 부하코일의 과열을 방지하기 위하여 그 내부에 냉각수가 흐르도록 하였다. 부하와 13.56(MHz)의 고주파전원과 인피던스 정합은 부하코일 양단에 설치된 가변콘덴서(진공가변콘덴서)를 조절하여 반사전력 미행전력에 비하여 매우 적도록 조절하였다. 반응관 내에는 기판지지대로 직경 30(mm)의 석영관을 사용하였으며, 기판지지대의 높이는 부하코일(working coil)의 하부로부터 2번째 권선과 3번째 권선 사이에 위치하도록 조절하였다.²⁾

그림 1-(b)의 마이크로파 플라즈마 CVD장치는 주파수가 2.45(GHz)이고, 최대출력이 1.5[KW]인 일본고주파(주)의 제품이다. 석영반응관의 직경은 50(mm)이고, 길이는 400(mm)이며, 반응관 내부에 있는 기판지지대의 상부는 직경 25(mm)의 Si₃N₄ 봉이고, 하부는 직경 25(mm)의 구리봉으로 되어있으며, 그 내부에 냉각수가 순환하게 되어있다.^{3, 4)}

실험에 사용한 가스는 6N의 수소, 5N의 산소, 3N의 메탄가스를 사용하였으며, 가스의 유량조절은 MFC(mass flow controller, Ueshima, Japan)로 하였으며, 반응관 내의 압력은 주밸브를 차단하고 바이패스 니들밸브로 조절하였고, 반응관 압력은 바라트론(baratron, MKS, 626A13TBE)과 디지털 진공계(Okano, VA2076, Japan)로 측정하였다. 기판으로는 N형 실리콘웨이퍼 (100)면을 1/4(μm)의 다이아몬드 패이스트로 연마하여 사용하였다. 기판과 기판지지대는 별도의 가열장치를 사용하지 않고, 플라즈마와 유전자열에 의해서만 가열되었으며, 기판온도는 광고온계(spot thermometer TR-630, MINOLTA)로 측정하였다.

실리콘 기판 위에 성장된 입자들의 물성을 측정하기 위하여 주사전자현미경(SEM, ABT-32, Topcon, Japan)으로 입자의 형태를 관찰하였고, X-선 회절기(XPERT, Philips)로 결정구조를 파악하였으며, 514.5(nm)의 아르곤 레이저를 사용하는 Raman Spectroscopy(System 2000, Renishaw)로 성장된 탄소막의 성분을 조사하였다.



(a) RF plasma CVD apparatus

(b) MW plasma CVD apparatus

그림 1 실험장치의 개략도

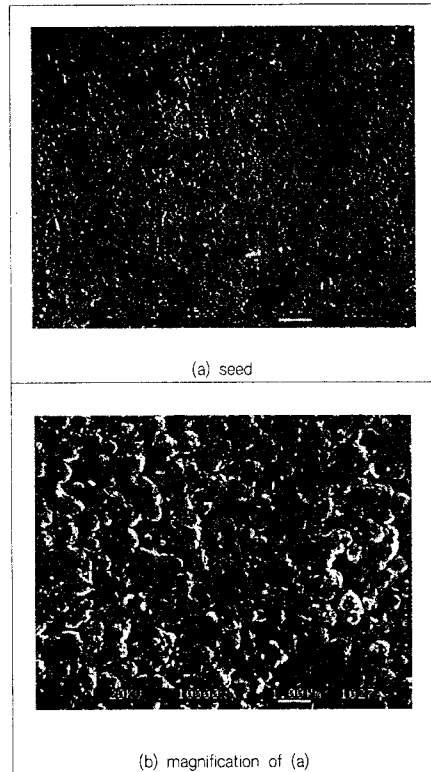
3. 실험결과 및 고찰

기상합성의 초기상태에서 실리콘 기판 위에 성장되는 다이아몬드 입자의 밀도 즉 다이아몬드 시드의 밀도를 증가시키고, 기판과 다이아몬드 입자들과의 부착력을 증가시키기 위하여, 마이크로파 플라즈마에 비하여 다이아몬드보다는 경질탄소막(Diamond Like Carbon, DLC)이 잘 성장되는 13.56(MHz) 고주파플라즈마 CVD법으로 다이아몬드 시드를 만들고, 이들 시드로부터 결정성이 좋은 다이아몬드 막을 성장시키기 위하여 마이크로파 플라즈마 CVD법으로 성장시켰다.

그림 2는 수소유량을 60[scm], 메탄가스의 유량을 1.8[scm]으로 고정하고, 반응관 압력을 1.0(torr), 고주파전력을 1000(W)로 하였을 때, 실리콘 기판 위에 1[hour]동안 성장된 박막의 표면형태를 전자현미경으로 관찰한 것이다. 그림 2의 (a)는 1,500배이고, (b)는 동일한 장소를 10,000로 확대한 사진이다. 비교적 균일하게 성장되었지만, 확대한 사진을 보면, 전형적인 다이아몬드 입자의 형태가 아니고, 아주 작은 알갱이들이 뭉쳐져 입자를 이루고 있는 것처럼 보이고, 뭉쳐진 입자의 크기는 약 0.5~0.7[μm]가 되는 것으로 파악된다.

그림 3은 다이아몬드 시드의 성분을 파악하기 위하여, 라만 스펙트럼을 조사한 것이다. 전체적으로는 경질 탄소막의 라만 시프트와 비슷한 형태를 나타내지만, 1,335[cm^{-1}]에 작지만 명확한 다이아몬드 피크가 있고, 1,355[cm^{-1}]에 미약하지만 미결정 흑연상 탄소의 피크가 있고, 1,480[cm^{-1}]부근에(CH₂ bending) 비정질 탄소성분에 기인한 완만하고 큰 피크가 있다. 고주파 플라즈마로 성장시킨 다이아몬드 시드는 매우 낮은 반응관 압력(1(torr))에서 성장되었기 때문에 비교적 넓은 범

위에서 균일성이 좋지만, 다이아몬드의 결정성이 나쁘고, 비정질 성분이 많이 함유된 다이아몬드 시드인 것으로 생각된다.



(a) seed

(b) magnification of (a)

그림 2 RF플라즈마로 실리콘 기판 위에 성장된 다이아몬드 시드의 표면형태

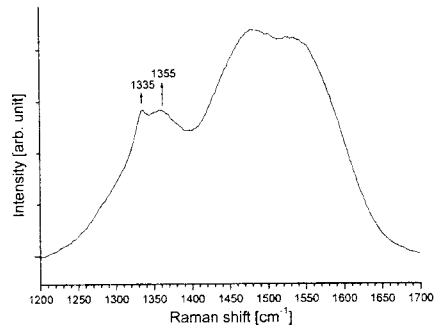
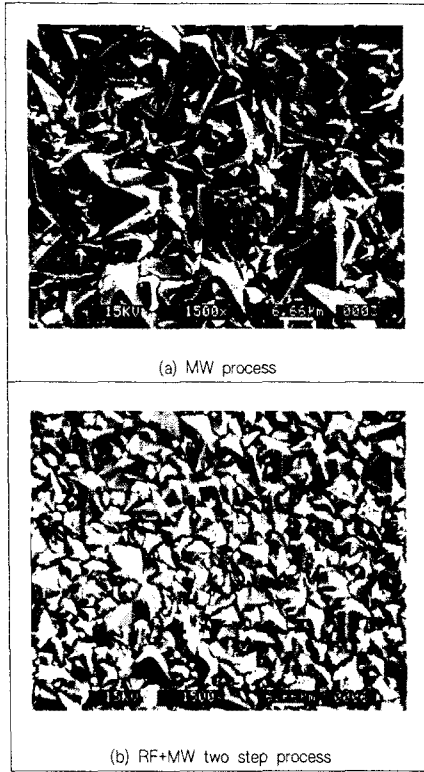


그림 3. RF플라즈마로 실리콘 기판 위에 성장된 다이아몬드 시드의 라만 스펙트럼

그림 4는 RF플라즈마 CVD로 성장시킨 다이아몬드 시드를 마이크로파 플라즈마 CVD장치에서 성장시킨 즉, RF-MW 공경(radio frequency - microwave process)으로 성장시킨 다이아몬드 막의 표면형태와 단면을 전자현미경으로 관찰한 것이다. 이 때 마이크로파 플라즈마 CVD의 실험조건은 수소유량 60[scm], 메탄유량 2.4[scm], 산소유량 1.2[scm], 반응관압력 40[torr], 마이크로파전력 750(W), 기판온도 980~1,030[$^{\circ}\text{C}$], 성장시간 24시간으로 하였다. (a)는 RF 플라즈마 CVD에 의한 다이아몬드 시드를 성장(전처리 공경)시키지 않고, 마이크로파 플라즈마 CVD로만 성장

시킨 다이아몬드막의 표면형태이고, (b)는 RF플라즈마 CVD로 다이아몬드 시드를 성장시킨 후 마이크로파 플라즈마 CVD로 성장시킨 다이아몬드막의 표면형태이다. 수소가스에 대한 메탄가스의 농도가 4[%]로 고농도이지만, 산소가스를 첨가하였기 때문에 (111)면이 발달된 전형적인 다이아몬드 막이 성장되었고, 시드가 있는 다이아몬드 막의 결정입자의 크기가 시드가 없는 경우에 비하여 매우 작아졌고, 균일성이 증가되었다.



(a) MW process

(b) RF+MW two step process

그림 4. MW공정과 RF-MW공정에 의하여 실리콘 기판 위에 성장된 다이아몬드 막의 표면형태

그림 5는 RF-MW공정에 의하여 성장된 다이아몬드 막(그림 4-(b))의 결정성과 격자면 간격을 조사하기 위하여 X-선 회절도를 조사한 것이다. D(111), D(220), D(311), D(400) 및 D(331)의 피크가 나타났으며, 천연다이아몬드에 비하여, (111)면으로 많이 배향된 것으로 보인다. 이는 수소에 대한 메탄의 농도가 4[%]로 고농도이지만, 메탄에 대한 산소의 농도가 50[%]나 첨가되었기 때문에 산소를 첨가하지 않은 경우에 비하여 비다이아몬드성 탄소성분이 많이 예칭되므로 수소에 대한 메탄의 농도가 매우 적은 경우의 다이아몬드 막과 동일한 효과를 나타내기 때문이다.³⁾

그림 6은 RF-MW 공정에 의해 성장된 다이아몬드 막의 성분을 조사하기 위하여 라만 시프트를 조사한 결과이다. (a)는 비교하기 위하여 마이크로파 플라즈마만으로 성장시킨 그림 4-(a)의 표면을 조사한 것이며, (b)는 RF-MW 공정에 의해 성장된 그림 4-(a)의 표면을 조사한 라만 시프트를 나타낸 것이다. (a)와 (b) 모두에 $1332[\text{cm}^{-1}]$ 부근의 다이아몬드 피크가 나타났지만 MW공정에 비하여, RF-MW 공정에 의해 성장된 다이아몬드 막의 피크의 반가폭이 많이 줄어들었음을 알 수 있다. 또한 다이아몬드 시드를 사용하지 않고 성장시킨 다이아몬드 막(a)에는 $1450[\text{cm}^{-1}]$ 부근과 $1550[\text{cm}^{-1}]$ 부근에 중심을 둔 완만한 피크가 있는 것으로 보아, 이는

비정질 탄소성분과 흑연상 탄소성분이 함유되어 있는 것으로 보이지만, RF-MW 공정에 의해 성장된 다이아몬드 막(b)에서는 $1450[\text{cm}^{-1}]$ 부근의 완만한 피크는 없어졌고, $1550[\text{cm}^{-1}]$ 부근에 중심을 둔 완만한 피크는 매우 작아졌다. 따라서 RF-MW 공정에 의해 성장된 다이아몬드 막의 결정성이 MW 공정에 의해 성장된 다이아몬드에 비하여 좋음을 알 수 있다.

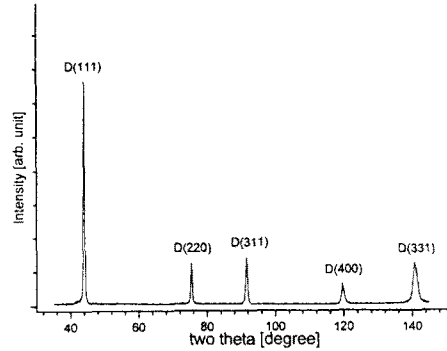


그림 5 RF-MW 공정에 의해 실리콘 기판 위에 성장된 다이아몬드 막의 X-선 회절도

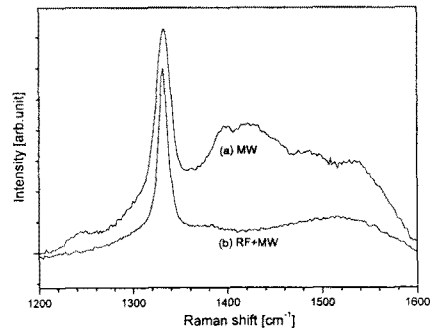


그림 6 RF-MW 공정에 의해 실리콘 기판 위에 성장된 다이아몬드 막의 마이크로 라만 스펙트라

실험의 재현성을 보기 위하여 그림 7-(a)와 같이 다이아몬드 페스트로 연마한 $10 \times 10[\text{mm}]$ 크기의 실리콘기판 위에 다이아몬드 페스트로 연마한 $5 \times 10[\text{mm}]$ 크기의 실리콘웨이퍼로 기판표면을 마스크 한 후 $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1.2/60[\text{sccm}]$, 압력 $1[\text{torr}]$, 고주파전력 $1[\text{kW}]$ 의 고주파 플라즈마로 다이아몬드의 시드를 1시간동안 성장시키고, 마스크를 제거한 후 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2 = 2.4/1.2/60[\text{sccm}]$, 압력 $40[\text{torr}]$, 마이크로파 전력 $750[\text{W}]$ 로 12시간 성장시켰다. 이 사진은 실리콘기판 위에 성장된 다이아몬드막을 CCD카메라로 찍은 것이며, 시료의 오른쪽이 마스크로 가려져서 다이아몬드 시드가 형성되지 못한 부분이고 마이크로파 플라즈마로만 다이아몬드막이 성장된 부분이다. 왼쪽은 고주파 플라즈마로 다이아몬드 시드가 형성된 후, 마이크로파 플라즈마로 성장된 부분이다. 그림 7-(b)는 전자현미경으로 마스크를 한 경계부분을 관찰한 것이고, 그림 7-(c)와 (d)는 마스크를 한 부분과 하지 않은 부분의 중앙부분을 확대하여 관찰한 것이다. 그림 4와 마찬가지로 고주파 플라즈마법으로 성장시킨 다이아몬드 시드 위에, 마이크로파 플라즈마법으로 성장시킨 경우가 시드 없이 성장시킨 경우보다 결정입자가 더욱 작은 조밀한 다이아몬드 막이 성장됨을 알 수

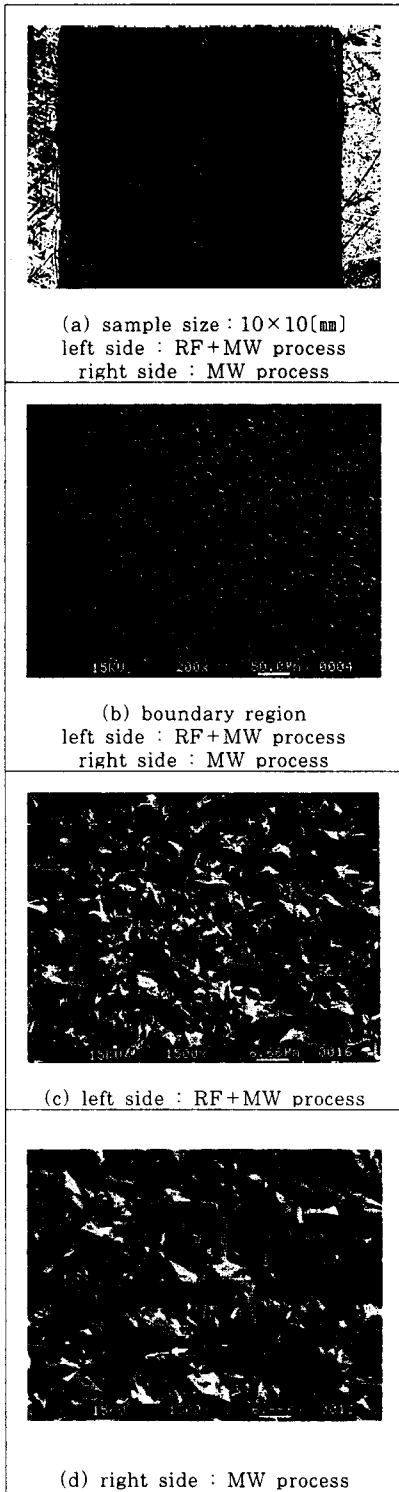


그림 7 RF-MW 2단계 프로세스에 의해 실리콘기판 위에 성장된 다이아몬드그림

있다. 그림4에 비하여 입자들의 크기의 차이가 적은 것은 고주파 플라즈마에 의한 다이아몬드 시드를 성장시킬 때의 수소에 대한 메탄의 농도차이에 의한 것으로 생각

된다. 즉 그림4는 메탄의 농도가 3[%]이지만, 그림7의 메탄의 농도는 2[%]이다. 메탄의 농도가 높으면, 다이아몬드 시드의 결정성은 나빠지지만 입자의 밀도가 매우 높아지게 된다. 따라서 마이크로파 플라즈마로 성장된 다이아몬드막의 입자크기는 고주파로 성장된 다이아몬드시드의 결정성 보다는 밀도에 더 많이 의존되는 것으로 추정된다.

그림8은 고주파 플라즈마로 시드를 형성시키지 않은 (a)박막, 시드를 형성시킨 (b)박막, 그리고 (c)는 고주파 플라즈마에 의하여 마스크 위에 형성된 다이아몬드 시드의 라만 시프트를 나타낸 것이고, (a), (b), (c) 모두 1,332.2[cm⁻¹]부근에 다이아몬드의 피크와 1,123 [cm⁻¹]부근에 다이아몬드 전구체 또는 미결정다이아몬드로 추정되는 피크가 나타났으며, 1,400~1,500[cm⁻¹]부근에 비다이아몬드상 탄소성분의 완전한 피크가 있으며, 시드를 형성하고 다이아몬드를 성장시킨 (b)쪽이 (c)에 비하여 적지만, 비다이아몬드상 탄소성분이 조금 감소하는 것으로 나타났다.

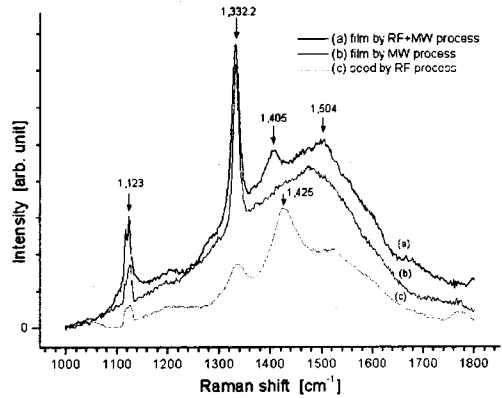


그림 8 RF-MW 2단계 프로세스에 의해 실리콘기판 위에 성장된 다이아몬드막의 라만 스펙트라

3. 결 론

저기압(1torr) 고주파 플라즈마 CVD법으로 실리콘 기판 위에 다이아몬드 시드를 만들고, 마이크로파 플라즈마 CVD법으로 성장시키면, 마이크로파 플라즈마 CVD법으로만 성장시킨 다이아몬드 막에 비하여 성장률은 약간 감소하지만, 결정성이 좋고, 결정입계의 크기가 적은 조밀한 다이아몬드 막을 성장시킬 수 있다.

(참 고 문 헌)

- [1] M. Kamo, "ダイヤモンドの氣相合成" 日本金屬學會會報 第6号, pp.483-492, 1989
- [2] 박상현, 장재덕, 최종규, 이취중, "고주파 플라즈마CVD법에 의한 Diamond 박막의 성장과 특성", 한국진공학회지, Vol.2, No.3, pp.346-354, 1993
- [3] 구효근, "MWPECVD법에 의한 H₂ - CH₄ - O₂ 계로부터의 Diamond합성", 경남대학교, 석사학위논문, 1994
- [4] 박재철, "마이크로파 플라즈마 화학기상법에 의한 다이아몬드막의 합성에 관한 연구", 경남대학교, 박사학위논문, 1995
- [5] 구효근, 박상현, 박재윤, 김경환, "고주파 플라즈마 CVD에 의한 저 압력에서의 다이아몬드 막의 성장", 전기학회 논문지, Vol. 50C, NO. 2, pp.49-56, 2001