

고주파플라즈마CVD법에 의한 Diamond 박막의 성장과 특성

박상현 · 장재덕 · 최종규 · 이취중*

경남대학교 전기공학과, *경남대학교 전자공학과
(1993년 1월 11일 접수)

A Study on the Growth and Characteristics of Diamond Thin Films by RF Plasma CVD

S. H. Park, J. D. Jang, J. K. Choi and C. C. Lee*

Department of Electrical Engineering Kyung-Nam University

**Department of Electronic Engineering Kyung-Nam University*

(Received January 11, 1993)

요 약 - 고주파플라즈마 CVD법으로 CH_4 와 H_2 의 혼합가스로부터 실리콘과 석영기판 위에 다이아몬드 입자와 박막을 성장시켰다. 기판과 기판지지대 사이에 금속판을 삽입함으로써 기판의 온도와 성장된 박막의 두께를 비교적 균일하게 할 수 있었다. 방전전력이 같은 경우 성장된 박막의 형태는 반응관 압력을 증가시키기에 따라 자형면을 가진 입자로부터 미립자 또는 구상의 입자로 변화되었다. H_2 와 CH_4 의 혼합가스로부터 Si기판 위에 다이아몬드 박막을 성장시키는 경우, CH_4 농도가 0.5 vol% 이하가 되어야만 양질의 다이아몬드 박막을 성장시킬 수 있었다. 성장된 다이아몬드 박막은 SEM, XRD 및 Raman 분광기를 사용하여 평가하였다.

Abstract - The diamond particles and films were deposited on Si and quartz substrate from CH_4 - H_2 mixed gas by using RF plasma CVD. The temperature of substrate and the thickness of films deposited on Si substrate were uniformly kept up by inserting metal plate between substrate and substrate holder. On increasing the reaction pressure in the same discharge power, the morphologies of films were changed from well-defined films to micro-crystal or ball-like. When diamond films were deposited on Si substrate from CH_4 - H_2 mixed gas, we obtained well-defined diamond films at lower concentration than 0.5 vol% of CH_4/H_2 . The deposited diamond films were identified by SEM, XRD and Raman spectroscopy.

1. 서 론

최근 저압기상합성법으로 합성된 탄소막(diamond and diamond-like carbon film)은 특이한 성질을 가지고 있기 때문에 국내외에서 많은 연구가 이루어지고 있다. 저압기상합성법에는 열필라멘트법, DC플라즈마법, 고주파플라즈마법, 마이크로플라즈마법 등 여러 가지 방법이 제안되어 왔다[1]. 그 중 고주파플라즈마

CVD법에 의한 탄소 박막은 높은 경도, 큰 전기저항, 표면의 평활성 및 광투과성 등이 우수하여 여러 분야에서의 응용이 기대되고 있다. 특히 고주파플라즈마 CVD 장치는 부하코일(working coil)의 반경을 증가 시킴으로써 넓은 면적의 기판에 박막을 성장시킬 수 있을 뿐만 아니라, 장치의 가격이 저렴하다는 것이 특징이지만, 낮은 박막 성장률과 박막의 균일성에 문제가 많았다[2, 3].

이 논문은 1990년도 문교부 지원 한국학술진흥재단의 지방대육성 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

본 연구에서는 메탄과 수소의 혼합가스로부터 유도형 RF플라즈마 CVD법으로 실리콘기판과 석영기판

위에 diamond 박막을 성장한 결과를 기술하였다. RF 플라즈마 CVD법에서 문제가 되고 있는 박막의 불균일성을 개선하고자 기판지지대와 기판 사이에 열전도율이 좋은 금속판을 삽입함으로써 기판 위에 성장하는 diamond 박막의 균일성을 향상시키고자 하였으며, 반응관 압력을 저압영역(0.1, 0.4 torr)과 고압영역(25 torr)으로 나누어 diamond 박막을 성장시켜, 그 차이점을 조사하였다. 기판 위에 성장된 diamond 박막을 평가하는데 XRD 장치, SEM, Raman 분광기를 사용하였다.

2. 실험방법

실험에 사용한 유도형 고주파플라즈마 CVD 장치는 개략도는 Fig. 1과 같다. 13.56 MHz 고주파전원은 4 CX-3000을 출력관으로 사용하여 본 연구실에서 제작한 3 kW급이며, 석영반응관은 직경 50 mm, 길이 750 mm이고, 부하코일(working coil)은 직경 1/4 inch의 구리관으로 내경 60 mm가 되도록 9회 감았으며, 반응관 내에 석영으로 된 기판지지대(30×30 mm)를 설치하였다. 기판은 silicon wafer와 석영판(quartz plate)을 사용하였으며, silicon wafer의 경면을 1~3 μm 의 diamond paste로 연마하고, 비경면 silicon wafer는 연마하지 않고 사용하였다. 가스유량 조절은 MFC(mass flow controller)로, 반응관 내의 압력측정은 pirani-gauge 또는 Hg-manometer로, 그리고 기판의 온도측정은 600°C 이하는 CA열전대로, 600°C 이상의 고온은 pyro-meter로 측정하였다.

로타리 진공펌프로써 반응관 내의 압력을 2×10^{-2} torr 정도로 배기한 후, 수소 가스를 소정의 유량으로 유입하고 주 밸브를 잠근 후 by-pass needle valve로 반응관 내의 압력이 설정치가 되도록 조절하고, 반응관에 설치된 임피던스 정합용 바리콘을 조절하여 반응관 내에 glow를 발생시키고, 고주파 전력을 서서히 증가시키면서 임피던스 정합을 되풀이하여, 설정된 고주파 전력에서 반응관 내의 glow가 안정되게 조절한 후 메탄가스, 산소가스 등 소정의 원료가스를 주입하면 임피던스가 변하므로 앞의 순서를 되풀이하여 소정의 고주파 전력에서 방전이 안정되게 이루어지도록 하였다. 기판의 온도는 고주파 전력과 플라즈마에 의하여 가열되므로 기판지지대의 위치에 따라 매우 크게 변화하기 때문에 부하코일의 밑에서

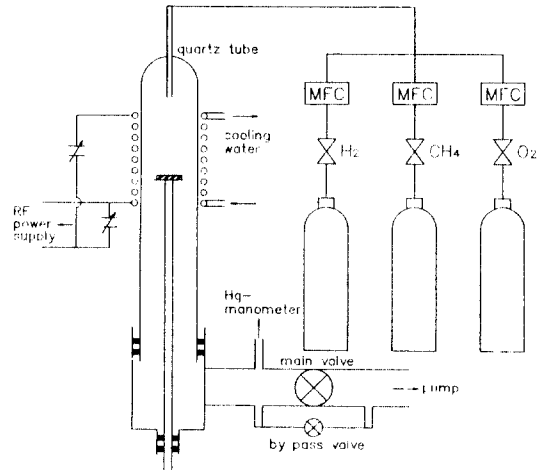
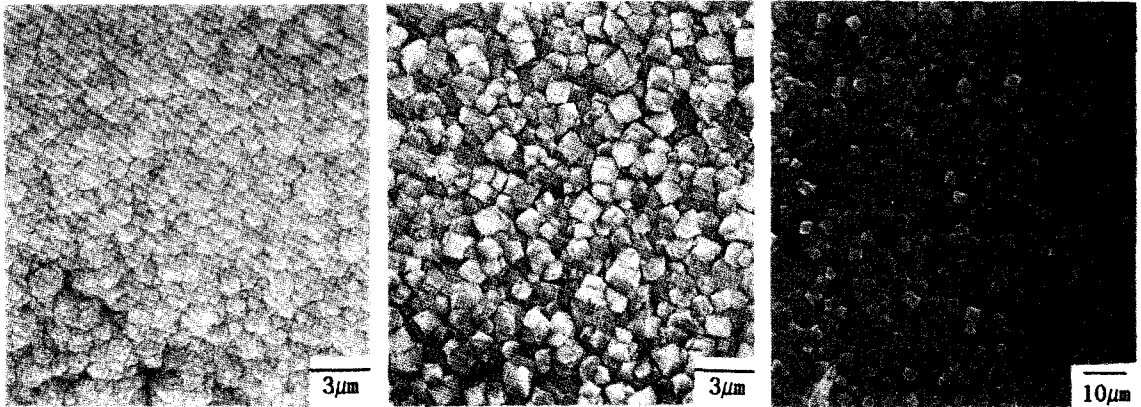


Fig. 1. Schematic illustration of the RF plasma CVD apparatus.

세번째 코일 위치에 고정하여 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

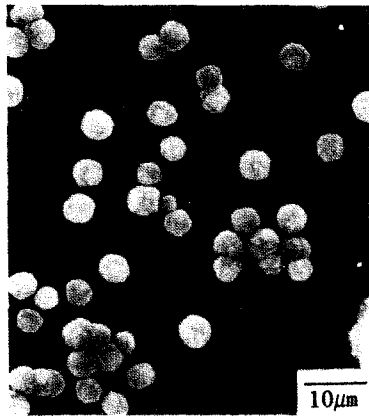
Fig. 2는 반응관 압력을 0.1 torr, 고주파전력 500 W, 기판온도 500°C, 수소유량 5 sccm으로 고정하고, 수소에 대한 메탄의 농도를 변화시킬 때 1 μm 의 diamond paster로 연마한 실리콘기판 위에 성장한 박막의 표면 형태를 SEM으로 관찰한 사진이다. 메탄의 농도가 2%, 1%로 적어짐에 따라 성장속도가 매우 늦기 때문에 반응시간을 각각 12시간, 20시간으로 증가시켜 박막을 성장하였다. 메탄농도가 10%인 경우에는 자형면이 뚜렷하지 않는 미결정의 박막으로 되었으며, 5%에서는 cubo-octahedron 입자가 많이 보였으며, 2%에서는 cubo-octahedron 입자로서 (100)면이 크게 보였고, 1%에서는 입자의 밀도가 매우 적어지고, 입자의 형태는 계단상으로 성장하는 cubo-octahedron 입자로 보였으며, Fig. 2(e)는 메탄농도가 5%인 박막의 단면을 나타낸 사진이다. Fig. 3은 반응관 압력 0.1 torr에서 성장된 diamond 박막 성장율의 메탄농도 의존성을 나타낸 것이다. 메탄농도가 10%인 경우 성장율이 1.5 $\mu\text{m/hr}$ 이지만 메탄농도가 5%, 2%, 1%로 감소함에 따라 각각 0.7, 0.4, 0.1 $\mu\text{m/hr}$ 로 급격히 감소하였다. 이것은 P. Wood[4] 등이 parallel plate RF deposition system으로 반응관 압력 0.1~0.4 torr, 기판온도 400°C로 성장한 diamond 박막의



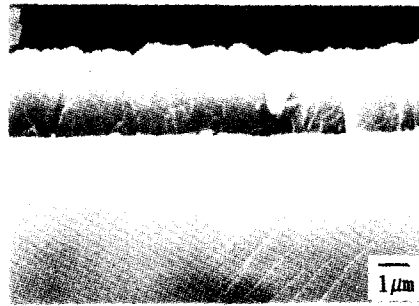
(a) CH₄/H₂; 10%, td; 5 hr

(b) CH₄/H₂; 5%, td; 5 hr

(c) CH₄/H₂; 2%, td; 12 hr



(d) CH₄/H₂; 1%, td; 20 hr



(e) cross-sectional view of the Fig.2(b)

Fig. 2. Surface morphology of the diamond films deposited on Si substrate at 0.1 torr. Experimental condition: power; 500 W, H₂ flow rate; 5 sccm, substrate temp. (T_s); 500°C.

성장율 0.2~0.5 Å/min에 비하여 매우 높은 것이다.

Fig. 4는 반응관 압력을 0.4 torr로 상승시키고, 수소유량을 12 sccm으로 증가하였을 때 고주파전력 500 W, 기판온도 600°C로 실리콘기판 위에 20시간 성장시킨 박막의 SEM 사진이다. 메탄농도가 2%인 경우에는 자형면이 뚜렷하지 않는 미결정의 박막으로 보이며, 이는 수소유량을 5 sccm으로 하였을 때의 메탄농도 10%의 박막 형태와 비슷하였다. 메탄농도가 0.8%에서는 자형면이 뚜렷한 cubo-octahedron 입자가 성장되었으나, 입자의 밀도가 매우 작게 나타났으며, 이는 방전전력이 일정한 조건에서 반응관 압력을 증가시켰기 때문에 기판의 온도는 상승되었으나, 반응관 내의 전자충돌 주파수가 증가되어 전자에너지가 감

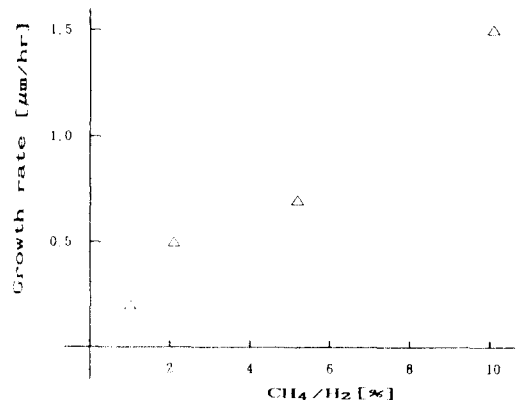
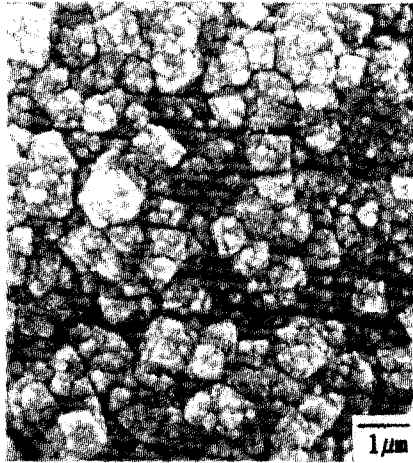
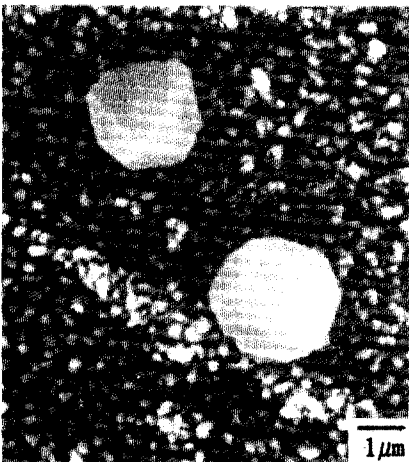


Fig. 3. Growth rate of the diamond films deposited on Si substrate at 0.1 torr as a function of CH₄ concentration.



(a) CH₄/H₂; 2%



(b) CH₄/H₂; 0.8%

Fig. 4. Surface morphology of the diamond films deposited on Si substrate at 0.4 torr. Experimental condition: power: 500 W, H₂ flow rate; 12 sccm, Ts; 600°C, deposition time (td); 20 hr.

소되었고, 또한 수소유량이 5 sccm에서 12 sccm으로 증가되었기 때문에 성장된 박막 내에 비정질탄소 성분이 증가되고 박막의 성장율도 감소되는 것으로 생각할 수 있다. Fig. 5는 반응관 압력이 0.4 torr, 고주파전력을 1 kW, 수소유량을 40 sccm으로 하였을 때 기판온도는 850°C로 되었으며, 메탄농도를 1%로 하여 실리콘기판 위에 성장시킨 박막의 SEM 사진이며, 요철이 심한 표면을 가진 구형입자로 보이나, 확대하여 관찰할 바, 구형입자는 1~2 μm의 cubo-octahedron 입자들의 집합체로 나타났다.

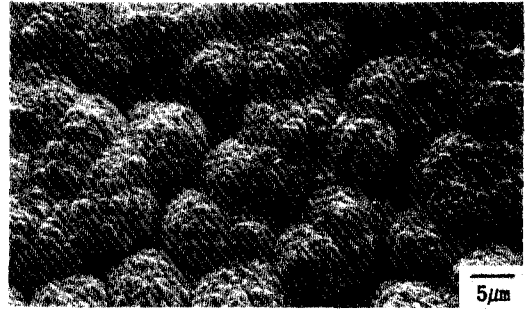


Fig. 5. Surface morphology of the diamond films deposited on Si substrate at 0.4 torr. Experimental condition: power; 1 kW, H₂ flow rate; 40 sccm, Ts; 850°C, td; 36 hr, CH₄/H₂; 1%.

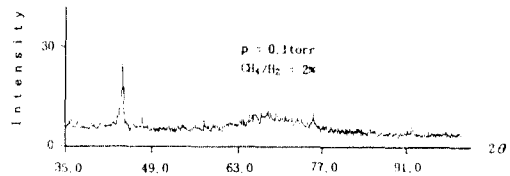
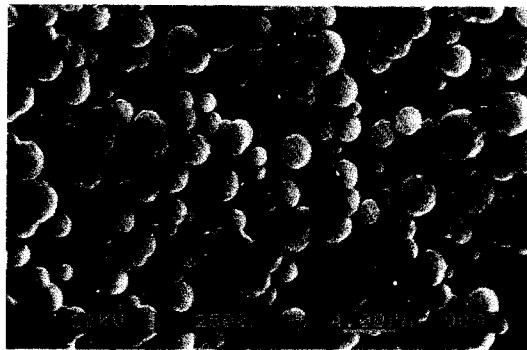


Fig. 6. XRD patterns of the diamond films deposited on Si substrate at 0.1 torr.

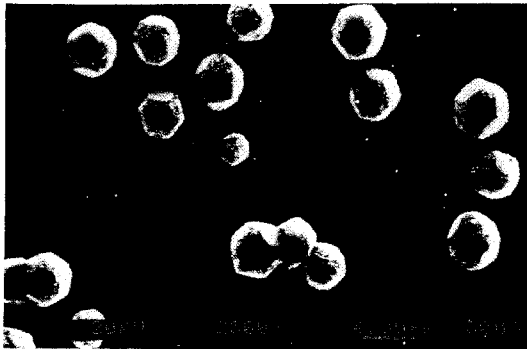
실리콘기판 위에 성장한 박막의 성분을 조사하기 위하여 XRD 장치로 분석하였으며, 대표적인 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6는 고주파전력 500 W, 반응관 압력 0.1 torr, 수소유량 5 sccm 및 메탄농도 2%로 하여 Si기판 위에 12시간 성장시킨 박막의 X-선 회절도이며, 절도로부터 계산한 격자면 간격은 2.05 Å, 1.26 Å, 1.07 Å이 되었으며, 이는 천연 diamond의 격자면 간격 2.06 Å, 1.26 Å, 1.08 Å과 거의 일치하였다.

지금까지 반응관 압력이 비교적 낮은 0.1 torr와 0.4 torr에서 diamond 박막을 성장시켰으며, 25×25 mm 인 비교적 큰 실리콘기판 위에 균일한 박막을 얻을 수 있었다. 그러나 메탄의 농도가 낮아짐에 따라 박막의 성장율이 급격히 감소하였기 때문에 반응관 압력을 높일 필요가 있었다.

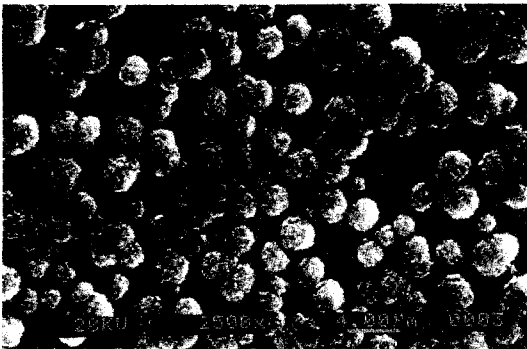
고주파전력 500 W, 수소유량 60 sccm, 메탄농도 1%로 하고, 반응관 압력을 20 torr로 상승시켜, 실리콘기판 위에 박막을 성장시킨 결과, 기판의 온도는 중앙부분이 약 900°C, 가장자리는 990°C로 되었으며, 이때 성장된 박막은 Fig. 7과 같이 매우 불균일하게 되었다. 따라서 균일한 박막을 얻기 위해서는 기판 온도를 균일하게 유지하는 것이 중요한 문제이므로,



(a) center



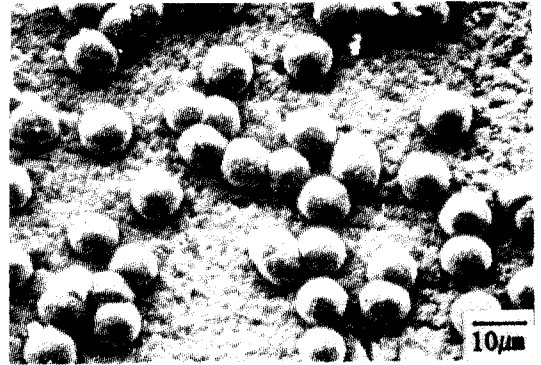
(b) middle edge



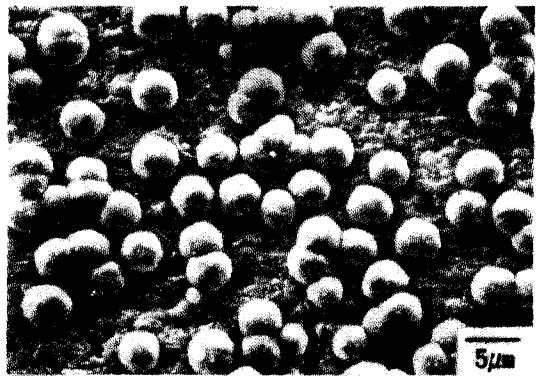
(c) outer edge

Fig. 7. Surface morphology of the diamond films deposited on Si substrate as function of position in Si substrate.

석영유리로된 기판지지대와 기판 사이에 열전도율이 좋은 금속판을 삽입하므로써 기판의 온도가 균일하도록 하였다. 또한, 저압기상법으로 diamond 박막을 성장시킬 때 원료가스에 소량의 물(H₂O) 또는 산소를 첨가시키면, diamond와 동시에 성장되는 비정질탄소 및 결정흑연상탄소를 에칭(etching)시키고, diamond



(a) non-insertion, Ts; 890~916°C



(b) insertion, Ts; 730°C

Fig. 8. Influence of insertion of metal plate between Si substrate and substrate holder on morphology of diamond films deposited on Si substrate. Experimental condition: power; 700 W, pressure; 25 torr, H₂ flow rate; 60 sccm, CH₄/H₂; 1%, O₂/CH₄; 0.3%.

박막의 성장율을 증가시킨다는 여러 연구가 있었다[5, 6]. 따라서 메탄가스와 수소가스에 소량의 산소를 첨가하여 diamond 박막을 성장하고, 가장 좋은 조건에서 메탄가스와 수소가스만으로 diamond 박막을 합성하고자 하였다.

Fig. 8은 기판온도의 불균일을 개선하기 위하여 금속판을 기판지지대와 기판 사이에 삽입하였을 때, 기판에 성장하는 박막의 형태를 조사하기 위하여, 고주파전력 700 W, 반응관 압력 25 torr, 수소유량 60 sccm, 메탄농도 1%, 산소농도 0.3%, 반응시간 20 hr으로 하여, 금속판을 삽입한 경우와 삽입하지 않은 경우에 있으며 실리콘기판 위에 성장한 입자들의 SEM 사진이다. 금속판을 삽입하지 않은 경우에는

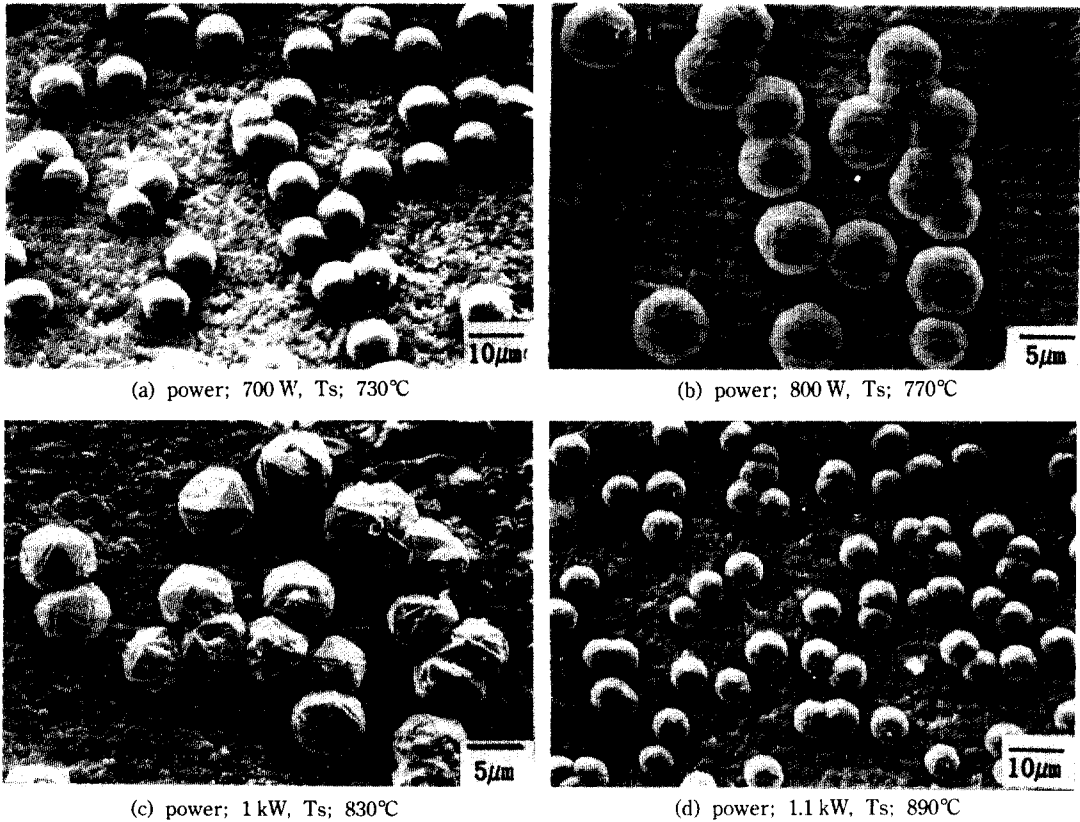


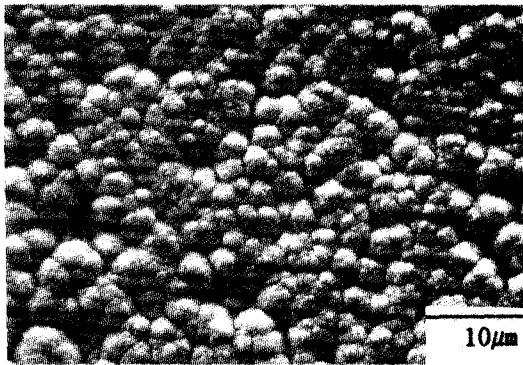
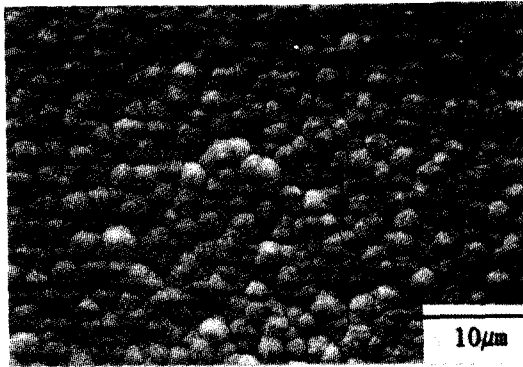
Fig. 9. Surface morphology of the diamond films deposited on Si as function of RF power.

금속판을 삽입한 경우보다 입자의 크기가 증가된 반면에 기판 위치에 따라 매우 불균일한 분포를 이루었으며, Fig. 8(a)는 비교적 균일한 부분의 사진이고, Fig. 8(b)는 금속판을 삽입한 경우이며 기판온도가 730°C로 삽입하지 않는 경우보다 170°C 낮아졌으며, 성장된 입자의 크기는 작으나, 밀도가 증가하였고, 비교적 균일한 박막이 얻어졌다. 따라서 모든 실험에서는 금속판을 기판과 기판지지대 사이에 삽입하여 실험을 행하였다.

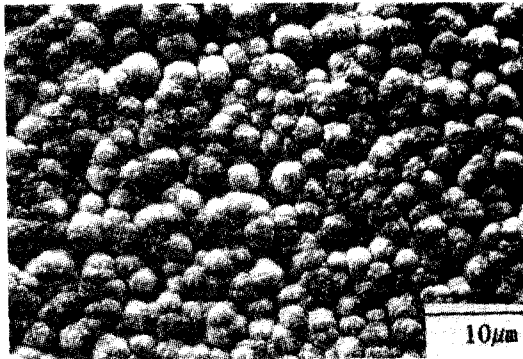
Fig. 9는 반응관 압력 25 torr, 수소유량 60 sccm, 메탄농도 1%, 산소농도 0.3%로 하고 방전전력을 700 W~1.1 kW로 변화시켰을 때 실리콘기판 위에 20시간 성장한 입자들의 SEM 사진이다. 방전전력이 700 W인 경우 구상의 입자가 많은 반면에 800 W인 경우 구상의 입자표면에 (100)면이 성장하고 있으며, 1 kW인 경우에는 20면체의 쌍정이 주종을 이루었고, 1.1 kW로 더욱 증가시키면 다시 구상의 입자들이 성장하였다.

반응관 압력이 25 torr일 경우 방전전력은 0.8~1 kW가 적당함을 알 수 있었고, 이때의 기판온도는 770~830°C가 되었다.

Fig. 10은 산소를 첨가하지 않고, 고주파전력 900 W, 반응관 압력 25 torr, 수소유량 60 sccm으로 하고, 메탄농도를 1%, 0.5%, 0.25%로 변화하였을 때 실리콘기판 위에 성장한 박막의 표면 형태를 SEM으로 관찰한 것이다. Fig. 10의 (a), (b), (c)는 1 µm diamond paste로 연마한 Si(100)면에 성장시킨 박막이고, Fig. 10의 (d), (e)는 Si wafer(100)면의 비경면을 별도의 연마없이 성장시킨 박막의 결정형태이다. 연마면에는 입자의 밀도가 높지만 크기가 작고, 비경면에는 입자의 크기가 크고 밀도는 적게 나타났다. 특히 메탄농도 0.25%에서는 연마한 실리콘기판에는 자형면이 있지만 표면에 미립자가 많이 붙어 있으며, 비경면 실리콘기판 위에 성장한 입자는 (111)면이 많이 보이며 그 표면에 비정질성분이 덮여있는 것으로 추정



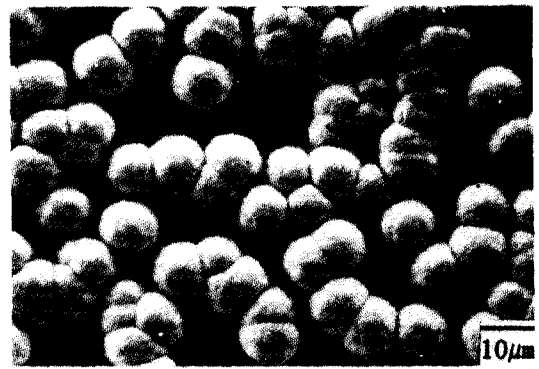
(b)



(c)

Experimental condition

Sample	CH ₄ /H ₂	Substrate	td(hr)	Ts(°C)
a	1%	polished 1µm diamond paste	70	795
b	0.5%	-	70	790
c	0.25%	-	120	810
d	0.5%	non-polishing surface	70	790
e	0.25%	-	120	810



(d)



(e)

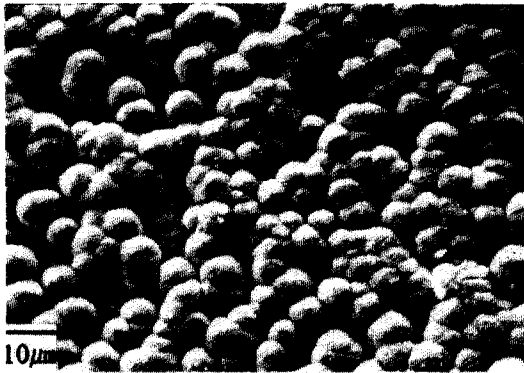
Fig. 10. Surface morphology of the diamondk films on Si substrate at power: 900 W, pressure: 25 torr and H₂ flow rate: 60 sccm.

되는 박막의 형태이다.

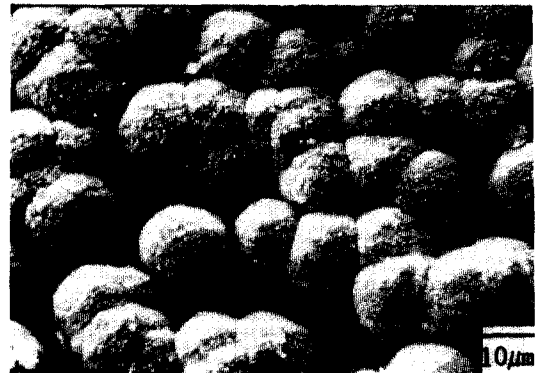
Fig. 11은 수소유량 60 sccm, 메탄농도 0.5%, 기판 온도 780°C로 하고, 반응관 압력을 25 torr와 40 torr로 하였을 때, 석영기판 위에 성장한 diamond 입자의 표면 형태를 SEM 사진으로 관찰한 것이다. 40 torr

에서는 20 torr보다 입자의 밀도가 작으며, 입자의 성장율은 25 torr에서 약 0.18 µm/hr, 40 torr에서 0.43 µm/hr가 되었다.

Fig. 12은 Fig. 10(a), (b), (c)와 Fig. 11(a), (b) 박막의 XRD 회절도를 나타낸 것이다. diamond 박막의 두



(a) 900 W, 25 torr, 56 hr



(b) 780 W, 40 torr, 40 hr

Fig. 11. Surface morphology of the diamond films deposited on quartz plate. H₂ flow rate: 60 sccm, CH₄/H₂: 0.5%, Ts: 780°C.

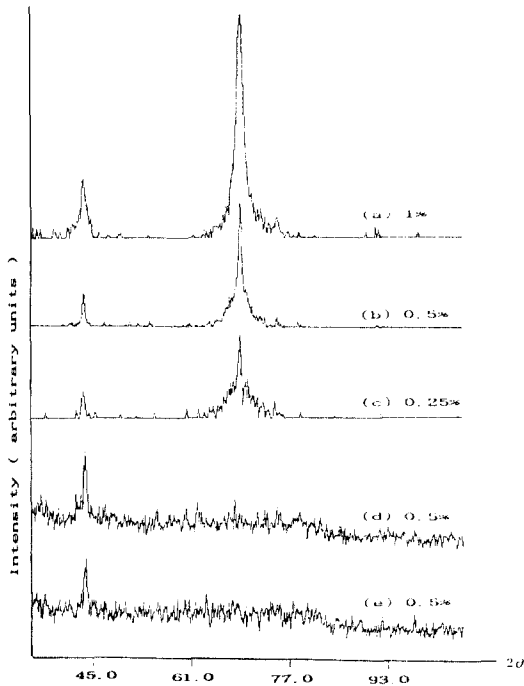


Fig. 12. XRD patterns of the diamond films deposited on Si and quartz substrate at H₂ flow rate 60 sccm. Experimental condition: (a) Si substrate, 900 W, 25 torr, 70 hr, (b) Si substrate, 900 W, 25 torr, 120 hr, (c) quartz substrate, 900 W, 25 torr, 56 hr, (d) quartz substrate, 900 W, 25 torr, 70 hr, (e) quartz substrate, 780 W, 40 torr, 40 hr.

깨가 얇기 때문에 (200)면과 (311)면의 피크는 거의 보이지 않으나, 주 피크인 (111)면의 피크는 격자면

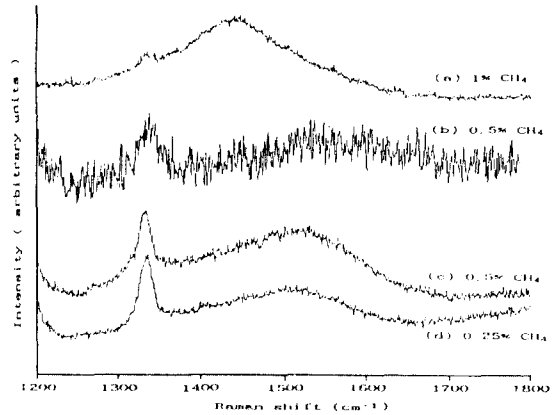


Fig. 13. Raman spectra of the diamond films deposited on Si and quartz substrate at H₂ flow rate 60 sccm. Experimental condition: (a) Si substrate, 900 W, 25 torr, 70 hr, (b) quartz substrate, 900 W, 25 torr, 56 hr, (c) quartz substrate, 780 W, 40 torr, 40 hr, (d) Si substrate, 900 W, 25 torr, 120 hr.

간격이 2.06 Å으로 천연 diamond의 격자면 간격과 일치하였다.

Fig. 13은 메탄농도가 1%, 0.5%, 0.25%일 때 실리콘기판 또는 석영기판 위에 성장한 diamond 박막의 Raman 스펙트럼을 나타낸 것이다. Raman 분광법은 흑연의 경우 공명 Raman 효과에 의하여 산란능이 현저하게 크기 때문에, diamond에 비하여 흑연구조(무정형 탄소 포함)에 대하여 대단히 민감한 방법으로 알려져 있다. Fig. 13(a)는 메탄농도가 1%일 때 실리콘

콘기판에 성장한 diamond 박막의 Raman 스펙트럼이며, 1333 cm^{-1} 에 diamond 피크가 있으며, 1450 cm^{-1} 부근의 완만하나 피크는 비정질탄소 및 미결정흑연상탄소의 피크로 생각할 수 있다.

Fig. 13(b)와 (c)는 메탄농도가 0.5%이고, 반응관 압력이 각각 25 torr, 40 torr로 하여 석영기판 위에 성장한 diamond 박막의 Raman 스펙트라이며, 1333 cm^{-1} 에 diamond 피크, 1500 cm^{-1} 부근의 비정질탄소 및 미결정흑연상탄소피크가 나타났고, 25 torr의 경우 스펙트럼에 잡음이 많은 것은 레이저의 출력을 증가시켜 측정하였기 때문이다. Fig. 13(d)는 메탄농도를 0.25%로 하여 비경면 실리콘기판 위에 성장시킨 diamond 박막의 Raman 스펙트럼이며, 메탄농도가 1%인 Fig. 13(a)에 비하여 1500 cm^{-1} 부근의 비정질 및 흑연상탄소의 피크가 매우 적게 나타났고, 석영기판에 메탄농도 0.5%로 하여 성장시킨 박막의 스펙트럼과 비슷한 경향을 나타내었다.

유도형 고주파플라즈마 CVD법으로 diamond 박막을 성장시키는 경우, 기판 내의 온도차이에 기인한 불균일한 박막은 기판지지대와 기판 사이에 금속판을 삽입함으로써 개선할 수 있었고, 마이크로웨이브플라즈마 CVD법에 의한 diamond 박막의 성장율에 비하여 매우 낮지만, 유도형 고주파플라즈마 CVD법으로도 수소와 메탄가스로부터 실리콘기판과 석영유리기판 위에 diamond 박막이 성장함을 XRD 분석 및 Raman 분석에 의하여 확인하였다. 앞으로 기판에 바이아스 전압을 인가하거나 자장을 인가하여 반응관 내의 플라즈마 밀도를 높이는 방안과 원료가스로써 메칠기와 산소를 함유한 유기화합물을 사용하여 diamond 박막의 성장율을 증가시키는데 더 많은 연구가 필요할

것으로 생각된다.

4. 결 론

유도형 고주파플라즈마 CVD법으로 수소가스와 메탄가스로부터 실리콘기판과 석영기판 위에 diamond 박막을 성장시켰으며, 기판지지대와 기판 사이에 금속판을 삽입함으로써 유도형 고주파플라즈마 CVD법의 결점인 불균일한 기판온도를 개선하고 비교적 균일한 박막을 얻을 수 있었다. 또한 반응관 압력이 낮은 영역(0.1 또는 0.4 torr)에서는 cubo-octahedron형의 diamond 입자가 주종을 이루며 반응관 압력이 높은 영역(25 torr)에서는 20면체의 쌍정이 주종을 이루었다. 마이크로웨이브플라즈마 CVD법 및 열필라멘트 CVD법에 비하여 수소에 대한 메탄의 농도가 낮은 0.5 vol%에서 비교적 양질의 diamond 박막을 성장시킬 수 있었고, 실리콘기판에 비하여 석영기판 위에서 diamond 박막의 성장속도가 빠르게 나타났다.

참고문헌

1. 大塚直夫, "ダイヤモンド 薄膜", 公立出版, 28-56 (1990).
2. 박상현, 이덕출, 대한전기학회지, **39**, 1037 (1990).
3. 김운수, 윤민영, 성명모, 송명아, "Diamond film의 제조에 관한 연구", 연구보고서, 과학기술처 (1990).
4. P. Wood, T. Wydeven and O. Tsuji, Proceeding of Japan New Diamond Forum, p. 2-05 (1988).
5. Y. Saito, K. Sato, H. Tanaka, K. Fujita and S. Matuda, *J. Mat. Sci.* **23**, 862 (1988).
6. N. Uchida, T. Kurita, H. Ohkoshi, K. Uematsuk and K. Saito, *J. Cry. Growth* **144**, 565 (1991).