

## RF 헬리콘 플라즈마를 이용한 화학기상 증착기의 제작

논문  
11-8-5

### Construction of CVD by using RF Helicon Plasma

신재균\*, 현준원\*, 박상규\*\*

(Jae-Gyun Shin, June-Won Hyun, Sang-Kyu Park)

#### Abstract

RF HPCVD(Helicon Plasma Chemical Vapor Deposition) has been successfully constructed for diamond thin films. The system consists of plasma generation tube, deposition chamber, pumping lines for gas system. A mixture of CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> is used for reaction. Two thermocouples, a quartz tube surrounded by a RF antenna and a magnet, and a high temperature heater were set up in the deposition chamber. The process for the thin film diamond deposition has been carried out in a high vacuum system at a substrate temperature of 800°C, and a pressure of 5 mtorr. It is also demonstrated that the RF HPCVD system has advantages for controlling deposition parameters easily.

**Key words(중요용어)** : HPCVD(헬리콘 플라즈마 화학기상증착기), Deposition chamber(증착실), Plasma generation tube(플라즈마 발생실), RF antenna(RF안테나)

#### 1. 서 론

다이아몬드는 고경도, 내마모성, 화학적 저항력이 큰 물질로써 절삭용 공구나 물질의 보호막으로 널리 사용되고 있다. 그밖에 음향재료, 광 또는 자기헤드 및 디스크, 정밀 측정기구 등의 응용이 검토되고 있다. <표1>과 <표2>는 각각 다이아몬드의 특성과 제품의 세계시장 규모를 보여주고 있다. 또한 절연체 이면서 최고의 열전도율을 갖는 특성으로 인해 heat sink로 사용될 수 있으며, 반도체 재료로서 <표3>과 같은 우수한 물성값을 갖고 있다. 또한 에너지 캡이 크고, 고온에서도 사용할 수 있어 고온 반도체로도 유망하다.(약 500°C 까지)<sup>1)-4)</sup>

표 1. 다이아몬드의 특성

Table 1. Properties of diamonds

다이아몬드	
결정계	입방정
밀도(g/cm <sup>3</sup> )	3.52
열전도율(W/cm · s)	20
비저항(Ω · m)	10 <sup>13</sup> ~ 10 <sup>16</sup>
비유전율	5.6
비열(cal/g · K)	0.12

표 2. 박막 다이아몬드의 세계 시장 규모

Table 2. International market of thin film diamond (단위: 백만불)

주요활용분야	1990	1995	2000
절삭 코팅 공구		11.7	18.3
광자기 디스크		3,420	4,640
Heat Sink	0.17	370	888
반도체 다이아몬드		238	440
UV-IR optics		216	566
렌즈보호막		66	216

\* : 단국대학교 응용물리학과

(서울시 용산구 한남동 산 8, Fax: 02-3785-2206

\*\* : 한빛전공개발

1998년 4월 17일 접수, 1998년 6월 16일 심사완료

표 3. 각종 반도체 재료의 특성

Table 3. Properties of some semiconducting materials

재료	특성 밴드 갭 (eV)	캐리어 이동도 (cm <sup>2</sup> / V · s)		비유 전율	열전 도율 (W/ cm · s)	광흡 수단 (μm)
		전자	정공			
Si	1.1	1500	600	11.8	1.5	1.4
GaAs	1.4	8500	400	10.9	0.5	1.1
SiC	3.0	400	50	10	5	0.4
다이아몬드	5.5	1800	1600	5.5	20	0.2

일본의 무기재연 그룹이 열필라멘트 CVD법에 의해 Si 상에 다이아몬드를 석출시키는데 성공한 이후 다이아몬드의 기상합성 연구는 급속도로 발전하였다.<sup>5)</sup> 그리고 S. Matsumoto에 의해 RF 플라즈마 방전에 의한 다이아몬드의 합성이 보고되었다.<sup>6)</sup>

RF 플라즈마 CVD법은 외부전극을 사용하기 때문에 챔버내에 불순물의 유입을 방지할 수 있으며, 증착시간이 길지만 상태의 안정화를 도모할 수 있다. 또한 마이크로파 플라즈마 CVD법과는 달리 도파관등의 기하학적인 영향을 받지 않으므로 대면적 증착에 용이하고, 비교적 적은 비용으로 RF power의 증가가 가능하다. RF파를 이용하는 방법에는 유도결합 방식과 용량결합 방식이 있다. 유도결합형 RF 플라즈마는 발생과 기질의 가열을 동시에 할 수 있다는 장점을 가지고 있는 반면 용량결합형 RF 플라즈마는 플라즈마 밀도를 높이는 것이 어렵기 때문에 다이아몬드의 합성이 어려운 것으로 알려져 있다. 이러한 이유로 본 RF HPCVD 장치에서는 유도결합형 RF 플라즈마 방식을 선택하게 되었다. 또한 유도결합형 RF 플라즈마에 공명 자기장을 걸어줌으로써 전자농도를 증가시킬 수 있는데, 다시 말해서 플라즈마의 강도를 높여줌으로써 들뜬 분자의 농도를 증가시킬 수 있게 된다. 이러한 이유로 본 연구에서는 자기장이 걸린 RF 헬리콘 플라즈마 CVD(RF Helicon Plasma CVD) 장치를 제작하였다.

## 2. 장비 설계 및 제작

현재 다이아몬드 박막의 합성은 마이크로파 플라즈마 CVD법이나 ECR 플라즈마 CVD법이 그 주를 이루며 발전되어 왔다. 그러나 마이크로파 플라즈마

CVD 방식은 국부적으로 고밀도 플라즈마를 발생시킬 수 있는 장점을 지닌 반면, 마이크로파 방전에 의하여 기판 자체가 고온으로 가열되기 때문에 기판 온도, 마이크로파 출력 및 압력을 독립적으로 변화시킬 수 없을 뿐만 아니라 도파관 등의 기하학적인 영향에 의해 방전영역의 확대가 어려운 결점을 가지고 있다.<sup>7)</sup> 또한 ECR 플라즈마 CVD의 경우도 그 압력 범위를 낮게 함으로써 대면적에 좀더 용이하게 할 뿐이다.<sup>[8]</sup> 따라서 각 변수들의 상호 의존적인 관계에서 발생하는 어려움을 해결할 필요성에서 RF HPCVD 장치를 구상하게 되었다. <그림1>과 <그림2>는 RF HPCVD 장치의 개략도와 실물사진으로 박막성장을 위한 고밀도 플라즈마원을 이용한 RF HPCVD 장치는 크게 다음의 4부분으로 나눌 수 있다. <그림 1.a.>와 <그림3>은 RF 헬리콘 플라즈마의 발생챔버이다. 이 반응실은 직경 65mm, 높이 750mm로 된 석영관으로 RF 파워는 1kW이며, 나고야타입III을 개조한 안테나와 1kW의 마그네트 파워서플라이(magnet power supply)에 의해 중심 최대 자장 800G의 워킹 코일(working coil)로 구성되어 가스 주입부 및 증착챔버와 연결되어 있다. 또한 리크 방지를 위해 이중 오링 타입을 사용하였으며, 이 때 프レン지(flange)는 알루미늄으로 되어있어 반응챔

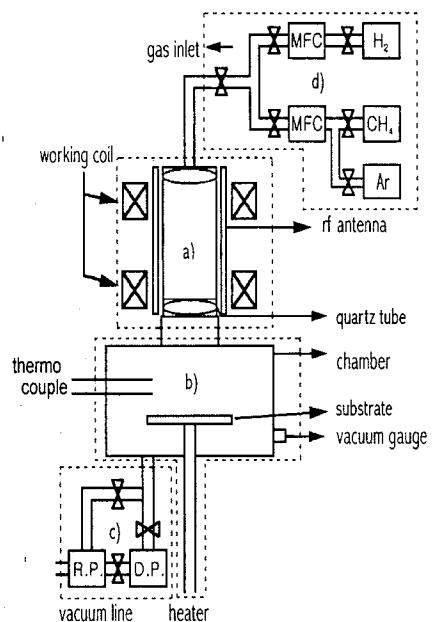


그림 1. RF 헬리콘 플라즈마 CVD 개략도

Fig 1. Schematic diagram of RF HPCVD

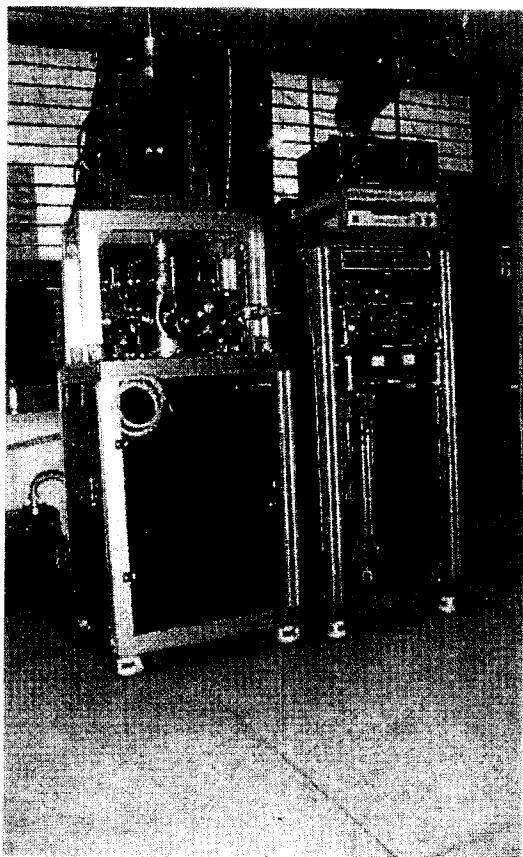


그림 2. RF 헬리콘 플라즈마 CVD 장치의 실물 사진

Fig. 2. Real photograph of RF HPCVD

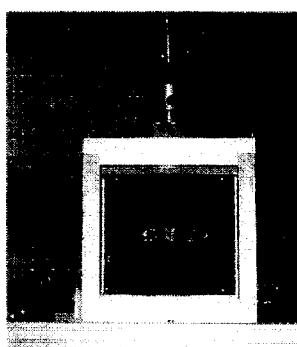


그림 3. RF 헬리콘 플라즈마 발생 챔버

Fig. 3. HPCVD reaction chamber

비에 자장의 영향을 최소화 할 수 있다. 플라즈마 발진을 위한 파워는 RF 안테나에 의해 약 600~700W로 주어지며, 헬리콘 내의 플라즈마 포텐셜파 자장은 ECR보다 낮기 때문에 본 장비에서는 워킹코일의 중심자장을 약 300~400G로 유지시켰다.

<그림1.b.>와 <그림4>는 증착챔버로서 실질적인 다이아몬드가 증착되는 곳이다. 이 챔버는 직경 384mm, 높이 200mm로 제작되었으며, 기판홀더 아래에 히터가 부착되어 있다. 챔버의 진공도는 오일 확산펌프(oil diffusion pump)와 러핑펌프(roughing pump)를 이용하여  $10^{-6}$  torr까지 진공을 뽑아낼 수 있으며, 진공도 측정은 콜드 캐서드 게이지(cold cathode gauge)와 바라트론 게이지(baratron gauge)로 측정할 수 있게 하였다. 또한 진공도의 유지는 진공게이지(vacuum gauge)와 트로틀밸브 콘트롤러(throttle valve controller)에 의해 가스 주입선으로부터 들어오는 반응가스의 총유량에 관계없이 자동으로 유지된다. 이 챔버의 핵심부품인 히터는 2kW의 파워로 3분내에 1300°C까지 급속가열이 가능하며, 내부가 몰리브덴판으로 되어 있어 4인치 기판의 균등가열을 최대한 이를 수 있도록 설계되었다. 또한 기판과 실리콘 웨이퍼(silicon wafer)의 온도차이를 측정하기 위해서 두 개의 K-type 열전대가 기판홀더에 부착되어 있다. 그리고 용용부분으로 챔버 내부에 석영관을 도입하여 시편의 크기에 따라 플라즈마의 집속도를 조절할 수 있게 하였다.

<그림 1.c.>는 진공펌프 시스템이다. 이 진공 시스템은 러핑펌프와 오일확산펌프로 구성된다. 챔버의 진공도는 러핑펌프에 의해  $10^{-4}$  torr까지 초기 배기작업이 진행된 후 오일확산펌프에 의해 다시  $10^{-6}$  torr까지 진공도가 높아지게 된다. 이 때 갑작스런 백스트림(back stream)에 의해 오일이 챔버내로 역류되는 것을 방지하기 위해서 오일확산펌프와 챔버는 크라이오타랩(cryotrap)을 크게하여 거리를 두었다. 또한 설치된 크라이오타랩에 LN<sub>2</sub>를 넣음으로써 초기진공도를  $10^{-8}$  torr까지 감소시킬 수 있다.

<그림 1.d.>는 반응가스를 플라즈마 발생챔버에 유입시키는 가스 주입선이다. 반응기체로는 CH<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>가 사용되며, 아르곤은 초기진공 작업후 유입시켜 챔버내의 불순물을 제거할 뿐만 아니라 RF 헬리콘 플라즈마 발생시 그 효율을 높이는데 사용된다. CH<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>는 각각 500 sccm과 50 sccm의 MFC(Mass Flow Controller)와 연결되어 그 유량을 조절하게 되어 있으며, 챔버 유입전에 이 두 반응가스를 혼합시켜 그 성분비의 혼합을 보다 용이하게 하였다.

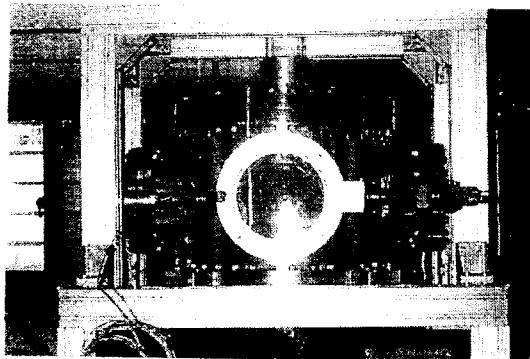


그림 4. RF 헬리콘 플라즈마 증착챔버

Fig. 4. HPCVD deposition chamber

이상에서와 같이 각 시스템들은 독립적이면서도 유기적인 상호보완적 기능을 가지고 있다. 많은 플라즈마 변수들은 각각의 시스템을 통하여 독립적으로 제어가 가능할 뿐만 아니라 상황에 따라서는 상호 보완적인 응용도 가능하게 제작되었다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 제작된 RF HPCVD 장치는 각 변수들의 독립적인 제어와 함께 전 시스템의 유기적인 흐름에 맞추어 제작되었다. 그러나 이러한 변수들의 제어로는 양질의 다이아몬드 박막의 제조에 적지 않은 문제가 발생할 수 있으므로 일반적으로 알려진 변수의 제어 외에 몇몇 증착조건의 변화를 부가적으로 생각해 볼 수 있다. 첫째, 막 성장중 기판에 양의 바이어스를 인가함으로써 막성장 속도와 핵형성 밀도가 향상될 수 있다는 연구보고서가 발표된 바 있다.<sup>9)</sup> 이는 플라즈마 상태의 열전자들이 막생성에 용이하게 작용하고 있음을 말해준다. 인가된 바이어스의 크기에 따라 박막성질 및 핵발생 밀도가 달라질 수 있으므로 인가된 바이어스가 너무 크면 반응 좋은 기판에 도달하지 못하여 막이 생성되지 않는다. 따라서 인가 바이어스의 크기가 플라즈마 밀도에 비례한다는 것을 알 수 있다. 그러므로 본 장치는 DC 바이어스를 인가시켜 플라즈마 상태의 열전자 및 반응종의 유동을 제어함으로써 더욱 양질의 다이아몬드 박막을 만들 수 있도록 설계되었다. 둘째, 마이크로파 플라즈마 CVD 장치는 플라즈마 응집력이 매우 강하여 각 변수의 제어가 어려운 반면에 강한 플라즈마 응집력으로 인해 양질의 다이아몬드 박막의 형성이 가능하다.<sup>8)</sup> 이러한 마이크로파 플

라즈마 CVD의 장점을 이용하여 본 장치에서는 석영관을 챔버내에 도입하여 발생된 플라즈마의 집속도를 높일 수 있도록 하였다. 뿐만 아니라 시편의 크기에 따라 석영관의 크기와 파워에 따라 자기장을 변화시킴으로써 증착시 시편 크기에 관계없이 항상 균일한 플라즈마 포텐셜(plasma potential)이 인가될 수 있도록 하였다. 따라서 원하는 크기의 대면적 시편에 대한 증착이 소면적 시편과 같은 방법으로 제어가 가능할 것으로 기대된다.셋째, 플라즈마 포텐셜은 챔버 주위에서 급격히 감소하여 챔버 중심에서 멀어질수록 플라즈마는 불균일하게 확산된다. 그러므로 소면적의 시편과는 달리 시편 면적이 커짐에 따라 불균일한 막이 형성 될 수 있다. 결국 대면적의 Si wafer위에 다이아몬드 박막을 균일하게 증착하기 위한 방안으로 챔버 내 플라즈마를 제어할 수 있는 confinement coil이 필요하게 된다.<sup>10)</sup>

헬리콘 방전에 사용되는 RF power의 안테나로써 나고야 타입III을 개조한 안테나를 사용하였다. 본 연구에서 제작된 헬리콘 안테나는 효과적으로 정전기장을 만들기 위해 자기장과 수평 방향으로 전자를 구속하게 하였고, 헬리콘 모드의 중심에서 자기장을 수직 전기장과 강하게 결합되게 하였다. 따라서 헬리콘파들이 전자들과 함께 에너지를 교환하는 Landau damping으로써 공명하게 되어 고밀도의 플라즈마를 얻을 수 있게 된다.<sup>11)</sup> 또한 안테나의 길이가 결합효율에 관계되므로 플라즈마 발생실(plasma generation tube)의 크기와 길이를 고려하여 높이 250mm, 직경 83mm로 제작하였으며, 재질로는 구리가 사용되었고, 외부와의 전기적 차단을 위해 테프론과 석면으로 감싸주었다. 이 때 인가되는 자장은 최대 800G까지 가능하며, 상단과 하단의 코일 간격을 조절함으로써 부분적인 자장분포의 조절이 가능하다. 이 자장분포 조절에 따른 막형성은 아직 실험적으로 이루어지지는 않았으나, 그 실험적인 가치가 클 것으로 사료된다.

본 장비에 설치된 히터는 3분내에 1300°C까지 금속 가열할 수 있게 제작되어 단시간에 대면적 시료의 균등가열이 가능하다. 열필라멘트의 경우 대면적의 균등가열이 어렵기 때문에 막질이 좋지 못한 반면 막생성 속도가 빠르며, 마이크로파의 경우 플라즈마의 강한 집속도때문에 기판의 온도제어가 어렵고, 대면적에 적합하지 못하다는 단점을 가지고 있으나 막질이 우수하다는 장점을 가지고 있다. 이는 기판온도가 중요한 변수임을 말해준다. 따라서 본 장비에 설치된 히터는 이러한 문제점을 보완하는데

중점을 두어 선형이 아닌 판형의 히터를 사용함으로써 기판 전체의 온도를 균일하게 가열할 수 있을 뿐만 아니라 빠른 가열속도에 의해 실리콘 웨이퍼가 받는 스트레스 타임(stress time)을 최소화 시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다. 따라서 실리콘 웨이퍼가 빠른 가열로 인해 자체 손상되는 것을 최소화하였다.

플라즈마의 균일성 향상을 위해 confinement coil을 사용하였는데 이는 부분별 온도측정이 선행된 후에 내부 석영관 외부에 자석을 부착시킴으로써 플라즈마를 구속하여 기판에 균일한 영향을 미치게 하였다. 마그네트(magnet)는 온도가 상승하면 그 영향으로 인해 자기강도가 떨어지기 때문에 고온가열기를 이용하여 사전 열처리를 함으로써 온도 상승에 대한 자기강도의 변화를 감소시킬 수 있다.

제작된 RF HPCVD 장비를 가지고 증착전에 수소 가스를 유입시켜 플라즈마를 형성시켰다. 수소처리는 실리콘 웨이퍼 내의 산화층을 에칭시켜 증착의 용이성을 갖기 위함이다. 박막 제조를 위해 내부압력을 5 mTorr, 메탄의 농도는 수소 250sccm에 대해 1.2%(3sccm)를 유지하였고, 기판온도는 600°C로 하였다. 24시간 증착시간을 유지한 후 실온까지 서냉시켰다. 이상에서의 실험조건으로 제조된 박막의 특성을 <그림5>, <그림6>, <그림7>에서와 같이 XRD, Raman spectroscopy 및 SEM을 통해 알아보았다. <그림5>에서 알 수 있듯이 XRD를 사용하였을 경우 다이아몬드 박막의 피크는 관찰할 수 없었으나, <그림6>에서  $1350\text{cm}^{-1}$ 와  $1585\text{cm}^{-1}$  범위에서 disordered graphite와 graphite crystal 피크를 주목할 수 있었다. 특히  $1350\text{cm}^{-1}$ 에서는 미세한 다이아몬드 피크가 중첩되어 있는데, 이는 합성된 다이아몬

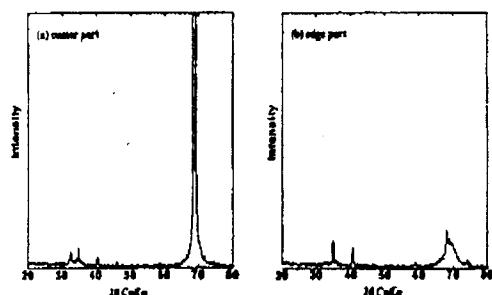


그림 5. RF HPCVD에 의해 제조된 박막의 X-ray 패턴

Fig. 5. X-ray diffraction pattern of silicon substrate after RF HPCVD treatment

드 입자가 매우 미세하기 때문인 것으로 보여진다.

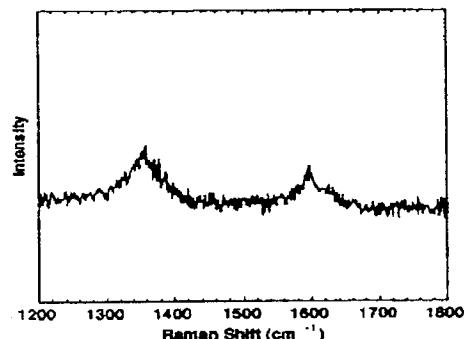


그림 6. RF HPCVD에 의해 제조된 박막의 라マン 피크

Fig. 6. Raman spectrum of silicon substrate after RF HPCVD treatment

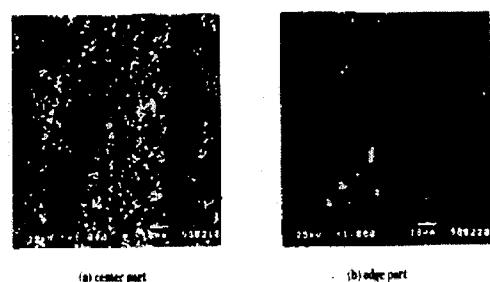


그림 7. RF HPCVD에 의해 제조된 박막의 SEM 사진

Fig. 7. SEM photographs of surface morphology of silicon substrate after RF HPCVD treatment

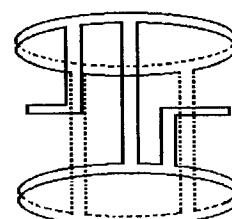


그림 8. 고밀도 플라즈마를 위한 헬리콘 안테나

Fig. 8. Schematic diagram of Helicon antenna for high density plasma

<그림7>은 제조된 다이아몬드 박막의 SEM 사진으로 기판 중앙부분은 가장자리 부분에 비해 많은 다이아몬드 입자들이 집중되어 있음을 확인할 수 있는데 이는 기판 중앙부분의 열전달율이 매우 높기 때문인 것으로 보여진다. 즉 다이아몬드 박막의 형성 시 흑연도 동시에 증착된다는 결과를 얻게 되었다. 본 연구에서는 고밀도 플라즈마를 얻기 위해 낮은 압력을 사용하였는데 이는 흑연상 탄소의 증가를 야기하였으며, 낮은 기판온도로 인해 탄소의 이동도를 증가시키지 못한 것으로 생각된다.

이상에서와 같이 본 연구에서는 다이아몬드 박막 제조를 위해 RF HPCVD 장치를 제작하여 간단한 박막 특성을 알아보았으며, 차후에는 고밀도 플라즈마를 얻기 위한 반응압력의 최적치, 기판온도 상승 등의 연구가 이루어져야 할 것으로 생각한다. 특히 박막형성시 최대 단점인 고속성장과 대면적 박막의 증착을 위해 추후 연구하여 발표할 예정이다.

#### 4. 결 론

양질의 다이아몬드 박막 제조를 위해 헬리콘 플라즈마 CVD 장치가 설계, 제작되었다. 본 연구에서는 고밀도, 대면적 플라즈마 발생이 가능한 헬리콘 플라즈마 발생법을 이용하고, 플라즈마 하단부에 고전압이 인가되는 이온 가속용 그리드와 필라멘트를 기판표면 근처에 설치하여 에너지원으로 사용함으로써 생산성을 향상시킬 수 있도록 하였다. 따라서 제작된 RF HPCVD 장비를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 마이크로파 CVD의 장점을 이용하여 석영관을 챔버내에 도입하여 플라즈마의 집속도를 높일 수 있었다.
- 유도결합형 RF 플라즈마에 공명 자기장을 걸어줌으로써 저압방전을 통한 박막의 대면적화를 도모하였다.
- 히터와 기판홀더를 가급적 반응챔버와 가깝게 위치시켜 플라즈마 쉬스(plasma sheath)를 최

소화 하였으며, confinement coil을 사용하여 플라즈마의 균일성을 항상 시킬 수 있었다.

- 본 장치에 두 개의 열전대를 설치함으로써 히터와 플라즈마가 직접적으로 기판홀더에 미치는 영향, 기판과 기판홀더의 부분별 온도차를 측정할 수 있게 하여 플라즈마에 의한 기판온도의 균일도를 피할 수 있게 하였다.

#### <감사의 글>

본 연구는 1996년도 교육부 학술연구조성비 (BSRI-96-2452)에 의하여 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

- 權田俊一, 응용물리, 53, p315, 1984.
- C.F.Chen, S.H.Chen, T.M.Hong & T.C.Wang, Thin Solid Films, 248, p.149, 1994.
- R.Kalish, Proceedings of The International Diamond Symposium, Seoul, p.45, 1996.
- 박태석, 물리학과 첨단기술, 제2권 제1호, p.28, 1993.
- S.Matsumoto, Y.Sato, M.Kamp and N.Setaka, Jpn J. Appl. Phys. 21, L183, 1982.
- S.Matsumoto, J.Mater. Sci. Lett. 4, p.600, 1985.
- M.Kano, Y.Sato, S.Matsumoto and N.Setaka, J.Cryst. Growth.62, p.642, 1983.
- H.Kawarada, K.S. Mar and A.Hiraki, Jpn J. Appl. phys. 26, L1032, 1987.
- A.Saviabe and T.Inuzuka, Appl. Phys. Lett..46, p.146, 1985.
- A.Durandet and R. Boswell, Rev. Sci. Instrum. 66, 1995.
- F.F.Chen, High Density Plasma Sources, Noyes pub. park Ridge, pp.121-123, 1996.