

CH₃OH/H₂O 가스의 기상활성법을 이용한 다이아몬드 박막성장 과정에서의 OES분석

이권재[†] · 고재귀 · 신재수^{*}

송실대학교 물리학과

^{*}대전대학교 이과대학 전자재료학과

OES Analysis for Diamond Film Growth by Vapor Activation Method Using CH₃OH/H₂O Gas

Kwon-Jai Lee[†], Jae-Gui Koh and Jae-Soo Shin^{*}

Department of Physics, Soongsil University, Seoul 156-743

^{*}Department of Electronic Materials Science, Daejeon University, Daejeon 300-716

(2002년 9월 6일 받음, 2003년 1월 13일 최종수정본 받음)

Abstract The intensity is measured as functions of both distance from filament to substrate and CH₃OH/(CH₃OH+H₂O) ratio by OES(Optical Emission Spectroscopy) to investigate the effects of activation species such as H_α, H_β, H_γ, C₃, CH on diamond film growth. H_α increases as CH₃OH composition decreases, while CH increases as CH₃OH composition increases. The intensity of H_α decreases as the distance increases and that of CH increases as the distance increases. The intensities of other activation species of H_β, H_γ, C₃ do not vary as a function of measured position distance. It varies randomly. It means that various parameters for depositing diamond thin film can be explained by the intensity(density) change of activation species, as a function of the distance of the filament.

Key words HFCVD method, diamond film, OES, H_α, H_β, H_γ

1. 서 론

CVD(Chemical Vapor Deposition)으로 저압에서 다이아몬드 박막을 성장시키는 것에 대해서는 많은 연구가 진행되어 왔으며, 다양한 기술들이 개발되어지고 있다.¹⁻⁴⁾ 그러나 다이아몬드를 성장시키기 위해 사용되는 원료에 따른 성장 방법이 다르고 이에 따른 성장 특성들이 변화하는 것은 이들에 대한 성장기구(mechanism)가 서로 다르다는 것을 말해주고 있다.

이들의 성장기구를 설명하기 위해 여러 가지 이론들이 제안 되어있으나⁵⁻⁷⁾ 아직 정확하게 설명되고 있지 않다. 즉, 다이아몬드 성장 과정 중에서 사용된 원료에 따라 화학적, 물리적 상태가 달라지기 때문이다. 따라서 다이아몬드의 성장 기구를 정확히 이해하기 위해서는 성장 과정 중의 물리적, 화학적 상태에 대한 많은 연구가 필요하게 되었고, 박막 성장과정에 발생하는 plasma에 대한 분석이 시도되고있다. 그 결과 Optical emission spectra,⁸⁾ Cavity ring down spectra,⁹⁾ Two-photon laser-induced fluorescence,¹⁰⁾ Resonance-enhanced multiphoton ionization,¹¹⁾ Molecular beam mass spectroscopy¹²⁾ 등의 방법이 사용되었고 이에 따라 CH, H₂, H_α, H_β, H_γ,

C, C₂, C₃, CO 등이 다이아몬드 성장에 밀접하게 관계하고 있다는 것이 밝혀졌다. Harris 등¹³⁾은 CH₃에 의한 다이아몬드 성장기구를 제안하였고, Kawato 등¹⁴⁾과 Frenklach 등¹⁵⁾에 의해 기상활성화 반응 중 plasma에 다량 함유 되어있는 C₂H₂에 의한 다이아몬드 성장기구가 발표되었다. 또한, Balestrino 등¹⁶⁾에 의해 517 nm의 C₂ band가 증가하면 다이아몬드 형성 형태가 면상에서 cauliflower-like 상으로 바뀌어 가는 것을 발견하였고, Barankova 등¹⁷⁾은 H_γ/CH의 비가 0.25 이상에서만 다이아몬드가 생성된다고 발표하였으며, Tsang 등¹⁸⁾은 hydrogen carbon gas 들의 역할에 대하여 연구하였다.

CH₃OH/H₂O를 원료로 사용한 다이아몬드 박막제조는 해리 에너지가 CH₄/H₂를 사용할 때보다 작다. 따라서 상대적으로 더 낮은 온도에서 다이아몬드를 성장시킬 수 있어 산업적 응용의 폭을 더 넓힐 수 있다. 그러나 CH₃OH/H₂O를 원료로 사용한 다이아몬드 박막제조는 CH₄/H₂를 사용한 박막제조 때보다 더 낮은 압력이 요구된다. 이러한 증착 특성을 갖는 CH₃OH/H₂O 가스를 이용한 다이아몬드 박막의 성장기구를 규명하기 위해서 더 많은 연구가 필요하다.

본 연구에서는 HFCVD(Hot Filament Chemical Vapor Deposition)법으로 CH₃OH/H₂O의 혼합가스를 이용하여 성분비의 변화에 따른 다이아몬드 성장 과정에서 발생하

[†]E-Mail : jmullee@hanmail.net

는 plasma에 대한 OES(Optical Emission Spectroscopy) 측정을 통하여 활성종과 다이아몬드 형성과의 관계를 연구하였다.

2. CH₃OH/H₂O 혼합가스의 화학적 변화

CH₃OH/H₂O에 의한 반응과정은

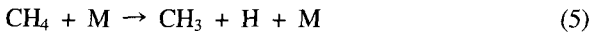


여기서 M은 H, H₂, OH 또는 전자이다.

이때 생성된 CH₃는

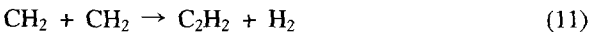
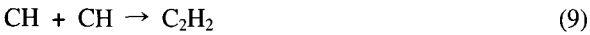
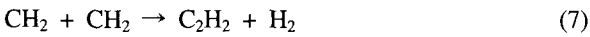


이때 발생된 CH₄는



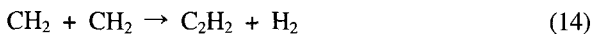
의 과정으로 다시 CH₃으로 될 수 있다.

CH₃과 CH₄는 각각 다음 과정을 거쳐 다이아몬드를 만드는 중요한 radical인 C₂H₂가 된다



여기서 (10)식 반응의 에너지는 4.5 eV로 (6)식의 4.9 eV, (8)식의 7.14 eV 보다 더 낮기 때문에 CH₄가 많이 생성되어 CH₃에 비해 높은 분자밀도를 갖게 된다. 따라서 CH₃OH/H₂O 혼합가스를 사용한 다이아몬드의 형성은 CH₄에 의한 C₂H₂ 생성의 화학적 변화를 통하여 이루어진다고 생각할 수 있다. Fig. 1은¹⁹⁾ CH₂OH plasma에 대한 반응도이다.

아래는 일반적으로 잘 알려진 CH₄/H₂ 혼합가스의 화학적 변화과정을 나타낸 것으로



CH₃OH/H₂O 혼합가스를 사용할 때와 C₂H₂의 활성종을 생성하는 과정이 다른 것을 알 수 있다. 또한 CH₄/H₂ 혼합가스를 이용한 다이아몬드의 성장압력은 수~수백

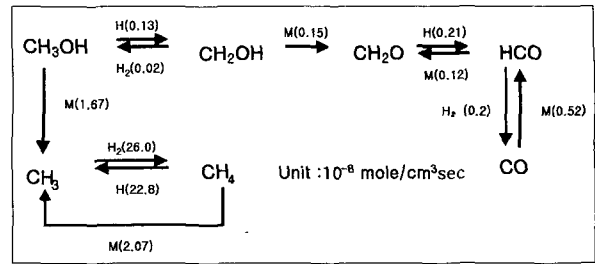


Fig. 1. A typical example of the reaction in CH₃OH plasma.

Torr인 것에 비해 CH₃OH/H₂O 혼합가스를 사용할 때는 0.2 Torr 이하에서만 다이아몬드가 성장하는 것²⁰⁾ 등을 고려하면 CH₃OH/H₂O와 CH₄/H₂는 성장기구가 각각 다를 수 있음을 보여준다.

3. 실험 방법

3.1. 실험 장치

HFCVD법으로 다이아몬드를 증착하기 위해 stainless를 사용하여 외경 380 mm, 높이 260 mm인 원통형으로 가스 반응관을 제작하였다. 가스는 반응관 내부 위 뚜껑을 통해 공급되어 가스 흐름이 위에서 아래쪽으로 형성되도록 하였고 OES를 측정하기 위해 직경 55 mm인 창을 3개를 설치하여 측정용, 관측용으로 사용하였다. 반응관 위 부분에 길이 100 mm, 외경 15 mm의 전극봉 2개를 달았고 두 전극봉에 구멍을 내어 필라멘트를 고정하여 사용하였다. 필라멘트는 직경 0.55 mm 텅스텐선을 세가닥으로 꼬아 직경 1.2 mm로 만들어진 직선 필라멘트를 구입한 후 이를 다시 직경 5 mm, 길이 20 mm 되게 4번 감아 solenoid 형태로 만들어 사용하였다. 필라멘트의 전원 공급은 power를 조절할 수 있도록 슬라이더스를 사용하였다. 공급하는 가스량의 조절은 Dwyer사의 flow meter를 사용하였고, 가스의 흐름이 안정될 때까지 기다린 후 필라멘트에 전원을 공급하였다. 필라멘트로 열을 가하면 반응관내의 압력은 증가하나 flow meter는 일정하게 유지되도록 하였다.

반응관내의 압력은 OKANO Works, LTD의 TVP 202 N22 model의 Pirani gauge를 사용하여 측정하였고 CH₃OH/H₂O 혼합 가스는 10~20 Pa 영역에서 자체공급 가스의 압력만으로 유지되도록 하였다. 공급 가스인 CH₃OH와 H₂O는 각각 1,000 ml 플라스크에 넣어 반응관의 압력에 의해 기화시킨 후 반응관 내로 주입되기 전에 혼합되는 방법으로 사용하였다. 이때 사용된 CH₃OH는 first grade(Duksan Pure chemical Co., LTD)를 사용하였고 H₂O는 2차 증류수를 사용하였다.

필라멘트와 기관사이의 거리변화를 줄 수 있도록 기관 지지대를 만들었고, 온도조절이 가능하도록 기관 지지대 내부로 냉각수가 흐르도록 제작하였다. 기관의 온도 측정은 K-type 열전대를 이용하여 측정하였다. 본 실험에서 사용한 진공 system은 150 l/min의 배기 속도를 가진 rotary

mechanical pump이며 최고 진공도가 ~10⁻⁴Torr이었다.

3.2. OES(Optical emission spectroscopy) 실험 방법

OES는 plasma나 flames에 여기전자가 충분히 존재할 때 여기된 전자가 낮은 에너지대로 떨어지면서 빛을 방출하는 것으로 간단한 장비로 측정할 수 있고 1 mm³ 정도의 영역을 선택적으로 분석 할 수 있다. 그러나 OES system은 다이아몬드박막 증착시 다량으로 발생하는 methyl radical과 acetylene 같은 것은 측정할 수 없는 단점이 있다. 본 실험에서는 다이아몬드 증착시 필라멘트와 기관 사이의 거리에 따른 H_α, H_β, H_γ, CH, C₃ 등의 상대적 세기 변화를 측정하여 다이아몬드 형성에 미치는 영향을 분석하였다. OES를 측정하기 위해 반응관 내의 진공을 4.0 Pa까지 유지시킨 후 CH₃OH의 성분비가 52 vol%로 조절된CH₃OH/H₂O의 혼합된 가스를 반응로에 공급하였고 가스 흐름이 안정된 후 필라멘트에 전류를 공급하여 주었다. 증착 압력은 가스의 공급과 배기 과정에서 발생하는 자연 압력상태에서 그대로 증착하였고 그 상태에서 방출되는 스펙트럼을 측정하기 위해 HR 320(Jobin Yvon) monochromator 1200 groove/mm를 사용하여 300~900 nm 영역에서 측정하였다. 필라멘트의 강한 발광을 피하기 위해 챔버 내에 pin hole을 설치하여 필라멘트로부터 나오는 빛을 최대로 억제하였다. 측정에 대한 개략도는 Fig. 2와 같다.

4. 결과 및 고찰

지금까지 대부분의 연구들은 기관의 온도, 성분비, 필라멘트 온도 등 서로 다른 조건하에서 필라멘트와 기관 사이 거리의 변화에 따라 다이아몬드의 증착 상태가 달라진다고 보고하였다. 그러나 거리가 달라지면 왜 다이아몬드의 최적 성장 조건이 변화하는지는 설명하지 못하였다. 혼합 가스가 필라멘트를 통과하면 plasma 상태로 변하고 이 활성종들의 분해 및 결합에 의해 기관에 도달할 때까지의 과정에서 생성된 radical들이 불균일하게 기관으로 이동하게 된다. 이 과정을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 4는 radical들의 이동 중에 발생하는 radical의 분포상태가 다이아몬드 형성에 미치는 영향을 연구하기 위한 OES측정 예이다.

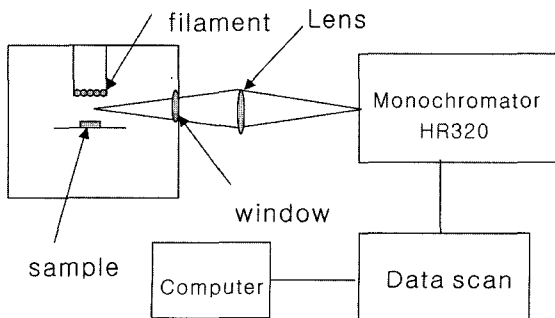


Fig. 2. Schematics for OES measurement.

Fig. 5(a)는 CH₃OH/[CH₃OH+H₂O]의 성분비 변화에 따른 CH에 대한 OES 결과이다. 그림에서 보듯이, CH₃OH의 농도가 증가함에 따라 CH의 양이 증가함을 알 수 있다. Lee 등²⁰⁾에 의하면 CH₃OH의 vol%가 52~60 영역에서는 CH₃OH의 양이 작아짐에 따라 cauliflower에서 다이아몬드로 성장하는 것을 보고하였고, 이를 고려하면 CH의 양이 작을수록 다이아몬드가 잘 성장하는 것으로 보아 CH는 다이아몬드 형성을 방해하는 요소로 생각되어진다. Fig. 5(b)는 CH₃OH/[CH₃OH+H₂O]의 성분비에 따른 H_α line의 변화를 나타내고 있다. 그림에서 보듯이, CH₃OH의 양이 증가함에 따라 plasma내에서 관찰되는 H_α의 양은 감소함을 알 수 있다. Lee 등²⁰⁾의 연구에서 CH₃OH/[CH₃OH+H₂O]의 성분비가 감소 할 때 즉 본 연구에서 H_α 양이 증가할 때 다이아몬드가 잘 형성되는 것으로 보아 H_α는 다이아몬드의 성장을 돕는 역할을 하고 있음을 알 수 있다. 이것은 graphite 성분을 식각하기 위해서 과량의 수소원자가 필요하다는 주장^{21,22)}을 고려할

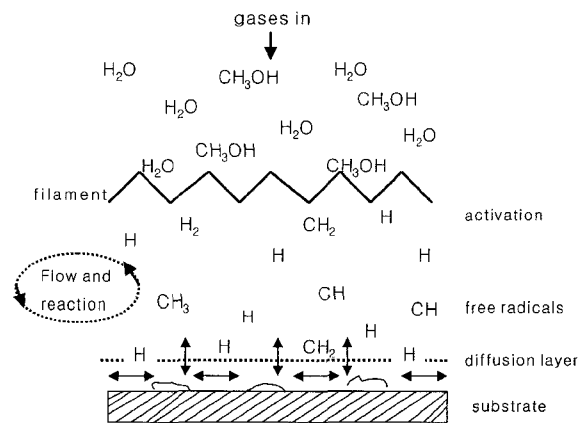


Fig. 3. Schematic diagram of the physical and chemical processes occurring during diamond CVD.

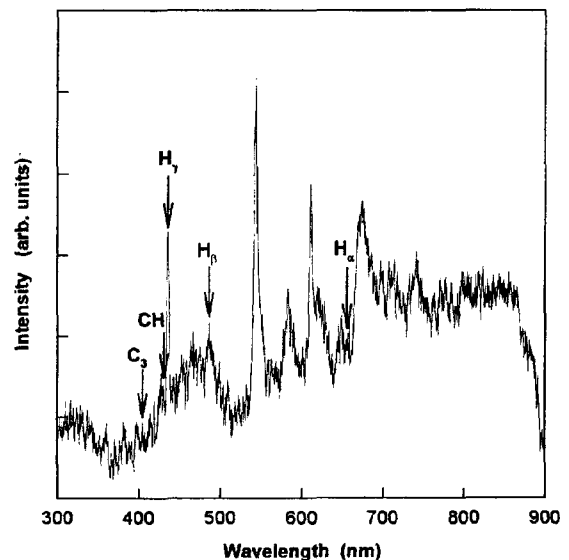


Fig. 4. An example of OES data.

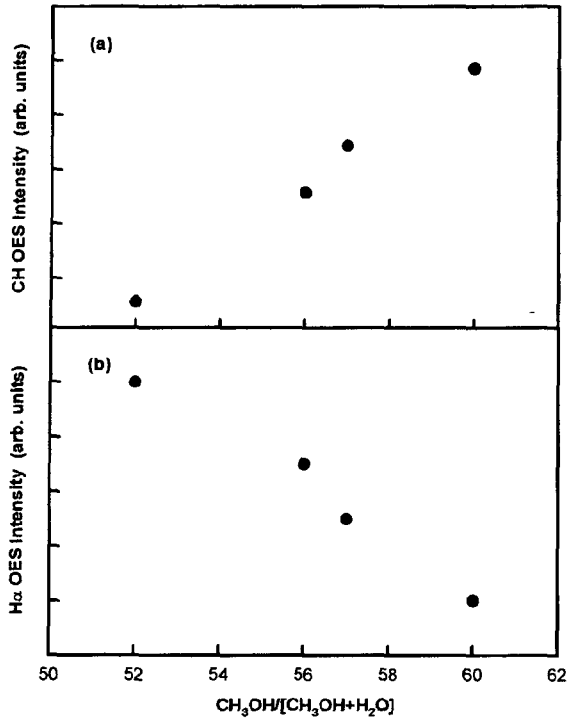


Fig. 5. Relative intensity variations of (a) CH and (b) H α species as a function of CH₃OH/[CH₃OH+H₂O] ratio.

때 H α 가 graphite 성분을 식각하는 역할을 한 것으로 생각된다.

Fig. 6은 CH₃OH/H₂O 혼합 가스 (CH₃OH 52 vol%, H₂O 48 vol%)에 3200 W의 power를 주었을 때 필라멘트로부터의 거리가 각각 2, 5, 10 mm 떨어진 곳에 대한

OES 결과들이다. Fig. 6(a)은 필라멘트로부터의 거리변화에 따른 H α 의 변화를 나타낸 것으로 거리가 멀어질수록 H α 의 강도가 작아지는 경향을 보이고 있다. 본 실험에서 2 mm 떨어진 곳에서 가장 양질의 다이아몬드 박막을 얻을 수 있었고 거리가 멀어질수록 다이아몬드 박막을 얻기 어려웠다. 따라서 H α 가 다이아몬드 형성에 중요한 인자로 작용함을 알 수 있었다. 이런 결과는 시료 표면을 SEM으로 관찰함으로써 알 수 있었으며, 이를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보듯이, 5, 10 mm 떨어진 곳에서는 다이아몬드가 형성되지 않았음을 알 수 있었다. Fig. 6(b)은 거리에 따른 CH의 강도를 나타낸 것으로 필라멘트로부터의 거리가 멀어질수록 CH의 양이 많아지는 것을 알 수 있었다. Fig. 5에서 CH₃OH가 증가하면 CH species도 증가하여 다이아몬드의 결정성을 떨어뜨린 것과 비교하여 볼 때 CH는 다이아몬드 형성을 방해하는 인자임을 확인할 수 있었다. 이 실험에서 거리의 변화에 따른 CH, H α 의 변화하는 현상과 CH₃OH/[CH₃OH+H₂O] 성분비 변화에 따른 CH, H α 의 변화가 같은 경향을 보인 것을 알 수 있었다. Fig. 6(c)~6(e)는 거리 변화에 따른 H β , H γ , C₃ 등의 강도 변화를 나타낸 것으로 거리에 따라 불규칙하게 변화를 보이고 있다. 따라서, H β , H γ , C₃가 다이아몬드의 결정성에 미치는 영향은 작은 것으로 예측된다. 일반적으로 수소는 graphite의 식각에 관여한다고 보고 되어있다. 따라서 H α , H β , H γ 모두 수소 성분으로 graphite 식각에 참여 할 것이 예측되지만 위에서 언급한 것과 같이 H α 의 양이 많을 때 결정성이 좋은 다이아몬드가 성장되고, H β , H γ 는 다이아몬드의 성장과의 상관관계를 찾을 수 없는 것을 고려할

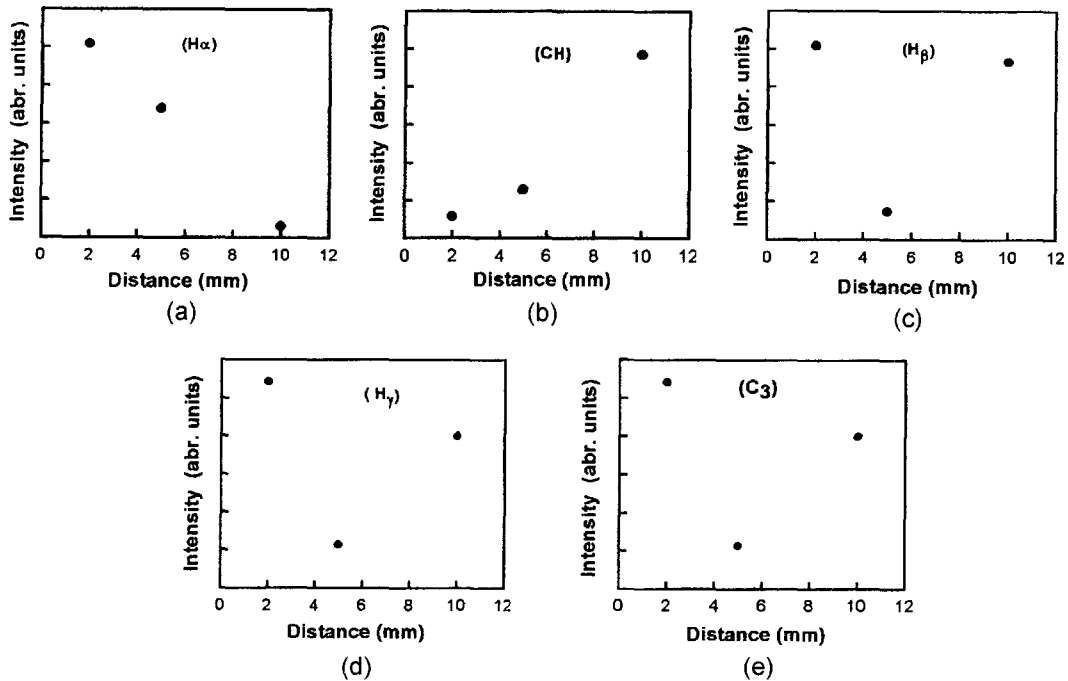
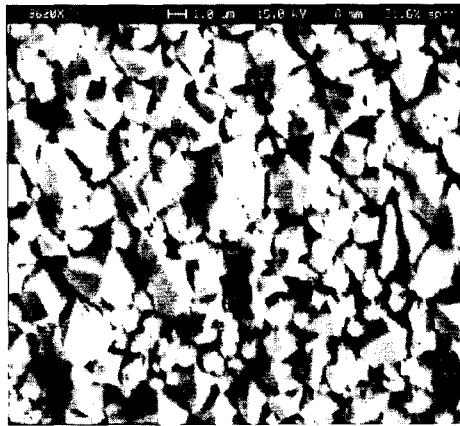
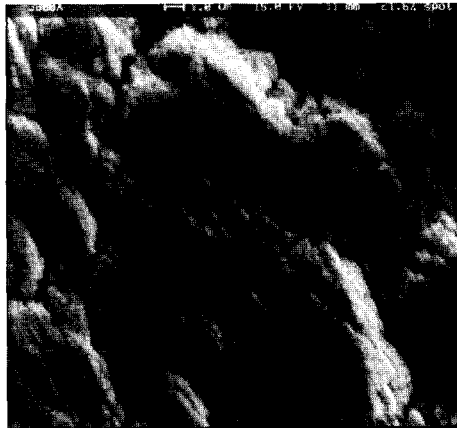


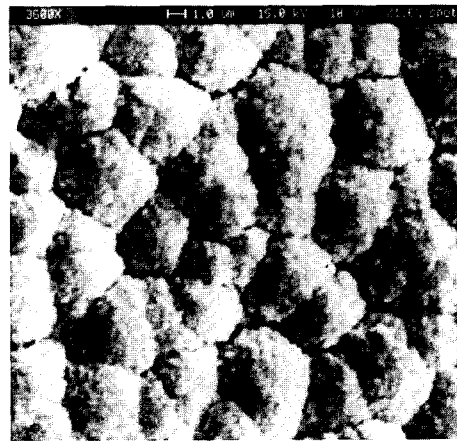
Fig. 6. Relative intensity variations of some radicals with distance between the filament to the substrate ; (a) H α , (b) CH, (c) H β , (d) H γ , (e) C₃



(a) 2 mm



(b) 5 mm



(c) 10 mm

Fig. 7. SEM image of sample with distance ; (a) 2 mm, (b) 5 mm, (c) 10 mm.

때 graphite 성분의 식각은 주로 H_α 성분에 의한 것임을 알 수 있었다. 그러나 이 부분에 대하여는 좀 더 많은 연구가 필요하다.

5. 결 론

본 연구에서는 CH₃OH/H₂O를 반응기체로 하여 성분비의 변화와 필라멘트로부터의 거리가 다이아몬드 박막형성에 미치는 원인을 알아보기 위하여 OES를 통한 radical

의 강도를 측정하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

1) OES측정 결과에 의하면, CH₃OH/[CH₃OH+H₂O]의 양이 증가함에 따라 CH는 증가하는 경향을 보였고, H_α는 감소하는 경향을 보였다.

2) 필라멘트와 기판 사이의 거리에 따른 H_α, H_β, H_γ, CH, C₃ 등의 OES의 강도 변화를 측정한 결과 활성종이라도 종류에 따라 필라멘트로부터의 거리에 따른 강도가 다르게 변화하는 것을 알 수 있었다.

3) 수소의 성분 중 H_α가 증가할 때 다이아몬드가 잘 형성되는 것을 알 수 있었다.

4) 필라멘트와 기판 사이의 거리에 따라 다이아몬드의 성장이 변화하는 것은 OES측정결과 거리에 따른 활성종들의 양의 변화가 중요한 원인임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- Liao Y, Chang C, Li CH, Ye ZY, Wang GZ and Fang RC, *Thin Solid Films*, **368**, 303 (2000).
- Y. Muranaka, H. Yamashita, K. Sato and H. Miyadera, *J. Appl. Phys.*, **67**, 6247 (1990).
- S. Matumoto, *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 600 (1985).
- S. Matsumoto, M. Hino, Y. Moriyoshi, T. Nagashima and Tsutsumi, U. S. Patent 4767608 (1988).
- P. Badziagn, W. S. Verwoerd, W. P. Ellis and N. R. Greiner, *Nature*, **343**, 244 (1990).
- N. M. Hwang, J. H. Hahn and D. Y. Yoon, *J. Cryst. Growth*, **160**, 87 (1996).
- N. M. Hwang, H. W. Bahng and D. Y. Yoon, *Diamond and Relat. Mater.*, **1**, 191 (1992).
- L. R. Martin and M. W. Hill, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 2248 (1989).
- E. H. Wahl, T. G. Owano, C. H. Kruger, P. Zalicki, Y. Ma and R. N. Zare, *Diamond and Relat. Mater.*, **5**, 373 (1996).
- L. Schafer, C. P. Klages, U. Meier and K. Kohse-Hoinhaus, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 571 (1991).
- F. G. Celii and J. E. Butler, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1031 (1989).
- R. S. Tsang, C. A. Rego, P. W. May, M. N. R. Ashfold and K. N. Rosser, *Diamond and Relat. Mater.*, **6**, 247 (1997).
- S. J. Harris, A. M. Weiner and T. A. Perry, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1605 (1988).
- T. Kawato and K. Kanda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 1429 (1987).
- M. Frenklach and K. E. Spear, *J. Mater. Res.*, **3**, 133 (1988).
- G. Balestrino, M. Marinell, E. Milani, A. Paoletti, P. Paroli, I. Printer and A. Tebano, *Diamond and Relat. Mater.*, **2**, 389 (1993).
- H. Barankova, L. Bardos and S. Berg, *Diamond and Relat. Mater.*, **2**, 347 (1993).
- R. S. Tsang, P. W. May and M. N. R. Ashfold, *Diamond and Relat. Mater.*, **8**, 242 (1999).
- Y. Matsui and M. Sahara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 1023 (1989).
- K. J. Lee and J. G. Koh, *Kor. J. Mater. Res.*, **11**, 1024 (2001).
- M. Flenklach, *J. Appl. Phys.*, **65**, 5142 (1989).
- K. C. Pandey, *Phys. Rev.*, **B25**, 4338 (1992).