

RF플라즈마CVD법에 의한 Diamond박막의 성장에 관한 연구

A study on deposition of diamond thin films by RF plasma CVD

장재덕*, 구효근, 이취중, 박상현, 김정달. 경남대학교 전기공학과

Jae - deog Jang*, Hyo - geun Koo, Chwi - cun Lee, Sang - hyun Park, Jung - dal Kia,
Department of Electrical Engineering, Kyung - nam University

Abstract

Using RF plasma CVD the diamond particles and films were deposited on Si and quartz substrate from CH₄ - H₂ mixed gas. The temperature of substrate was uniformly maintained by inserting metal plate between substrate and substrate holder. As a result, the deposited diamond particles were mainly twins. The deposited diamond films were identified by SEM, XRD and Raman spectroscopy.

1. 서론

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 여러가지 방법이 제안되어 왔다. 그 중 고주파플라즈마 CVD법에 의한 탄소박막은 높은 정도, 큰 전기저항, 표면의 평활성 및 광투과성 등이 우수하여 여러 분야에서의 응용이 기대되고 있다. 특히 고주파플라즈마 CVD장치는 부하코일(working coil)의 반경을 증가시킴으로써 넓은 면적의 기판에 박막을 성장시킬 수 있을 뿐만 아니라, 장치의 가격이 저렴하다는 것이 특징이지만, 낮은 박막성장률과 박막의 균일성에 문제가 많았다.

본 연구에서는 지금까지 보고된 일본무기재료연구소의 수평형반응기와는 달리 수직형반응기를 사용하고, 반응관내의 석영으로 만든 기판지지대와 실리콘기판 사이에 금속판을 삽입하여 실리콘기판의 온도분포의 불균일성을 개선함으로써 실리콘기판에 성장하는 diamond 박막의 균일성을 향상시켰다. 성장된 diamond 박막을 평가하기 위하여, SEM, XRD장치, Raman분광기를 이용하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용한 유도형 고주파플라즈마 CVD장치의 개략도는 Fig.1 과 같다. 13.56MHz 고주파전원 4CX-3000을 출력관으로 사용하여 본 연구실에서 제작한 3KW급이며, 석영반응관은 직경 50 mm, 길이 750 mm이고, 부하코일(working coil)은 직경 1/4"의 구리관으로 내경 60 mm가 되도록 9회 감았다. 반응관내에 석영으로 된 기판지지대(30×30 mm)설치하였다. 기판은 silicon wafer와 석영판(quartz plate)을 사용하였으며,

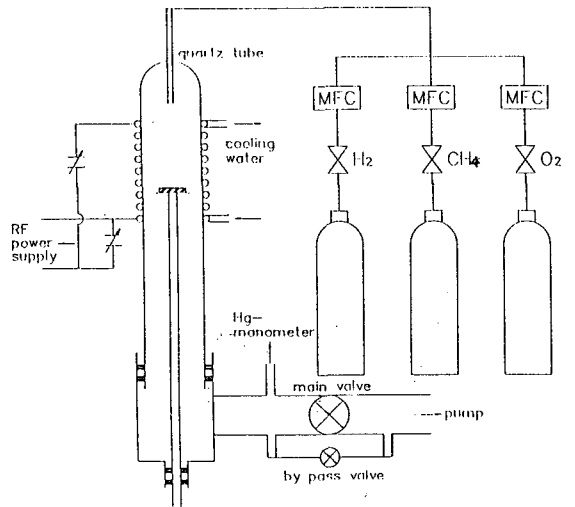


Fig.1 Schematic illustration of the RF plasma CVD apparatus.

silicon wafer의 경면을 1-3 μ m의 diamond paster로 연마하고, 비경면 silicon wafer는 연마하지않고 사용하였다. 가스유량조절은 MFC (mass flow controller)

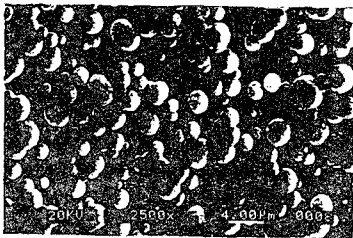
로, 반응관 내의 압력측정은 pirani-gauge 또는 Hg-manometer로, 그리고 기판의 온도측정은 600°C 이하는 CA열전대로, 600°C이상의 고온은 pyro-meter로 측정하였다.

로타리 진공펌프로써 반응관 내의 압력을 2×10^{-2} torr 정도로 배기한 후, 수소가스를 소정의 유량으로 유입하고 주밸브를 잠근 후 by-pass needle valve로 반응관 내의 압력이 설정치가 되도록 조절하고, 반응관에 설치된 임피던스정합용 바리콘을 조절하여 반응관 내에 glow를 발생시키고, 고주파전력을 서서히 증가시키면서 임피던스정합을 되풀이하여, 설정된 고주파전력에서 반응관 내의 glow가 안정되게 조절한후 메탄가스, 산소가스등 소정의 원료가스를 주입하면 임피던스가 변하므로 앞의 순서를 되풀이하여 소정의 고주파전력에서 안정되게 방전이 이루어지도록 하였다.

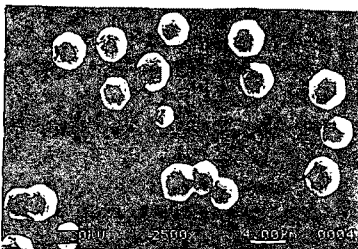
기판의 온도는 고주파전력에 의하여 가열되므로 기판 지지대의 위치에 따라 매우 크게 변화하기 때문에 부하코일의 밑에서 세번째 코일위치에 고정하여 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

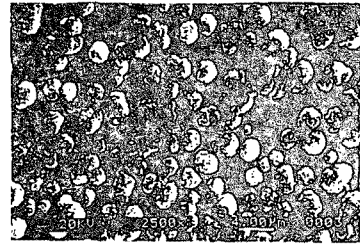
기판의 온도는 별도의 보조가열없이 방전전력으로 조절하였으며, 반응관압력에 크게 의존하였고, 기판의 위치에 따라 40 - 50°C 이상의 차이가 있었다. 따라서 기판의 위치를 Working coil의 밑에서 3번째 coil 위치에 고정하여 실험을 행하였다. Fig.2은 금속판을 삽입하지 않고, 고주파 전력 500W, 반응관압력 20torr, 수소유량 60sccm, 메탄농도 1%, 산소농도 (O_2/CH_4) 1/3로 하여 3 μ m diamond paste로 연마한 Si 기판위에 42시간 성장시킨 박막의 SEM사진이며, 이때의 기판온도는 900 - 980°C로 온도분포는 기판의 가장자리가 높고, 중앙부분이 낮게 나타났으며, 육안으로도 관찰되었다. 실리콘 기판(25 x 25mm)에 성장한 diamond박막은 매우 불균일하게 되었다.



(a) Center



(b) middle edge



(c) outer edge

Fig.2 Influence of position on morphology of the diamond films deposited on Si substrate

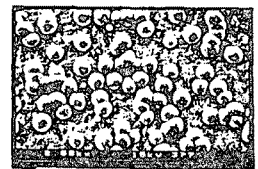
Experimental condition, power : 500W, pressure : 20torr, H₂ flow rate : 60sccm, CH₄/H₂ : 1%, O₂/CH₄ : 1/3, Ts : 900 - 980°C, deposition time : 42hr

Fig.3는 온도의 불균일을 개선하기 위하여 금속판을 기판지지대와 기판사이에 삽입하였을 때 기판에 성장하는 박막의 영향을 조사하기 위하여, 고주파 전력 700W, 반응관압력 25 torr, 수소유량 60sccm, 메탄농도 1%, 산소농도 0.3%, 반응시간 20hr으로 하여, 금속판을 삽입한 경우와 삽입하지 않은 경우에 실리콘기판위에 성장한 diamond입자의 SEM사진이다.

금속판을 삽입한 경우 기판의 온도는 730°C로 삽입하지 않는 경우보다 170°C낮아졌다. 성장된 입자의 크기는 작으나, 밀도가 증가하였다.



(a) non - insertion, Ts : 900°C



(b) insertion, Ts : 730°C

Fig.3 Influence of insertion of metal plate between Si

substrate and substrate holder on morphology of diamond films deposited on Si substrate for 20hr
Experimental condition, power : 700W, pressure: 25 torr, H₂ flow rate: 60sccm, CH₄/H₂: 1%, O₂/CH₄: 1/3

Fig.4는 고주파전력 900W, 반응관압력 25torr, 수소유량 60sccm으로 하고, 메탄농도를 1%, 0.5%, 0.25%로 변화시킬 때 실리콘기판 위에 성장한 diamond박막의 표면형태를 SEM으로 관찰한 것이다. Fig.3 - (a), (b), (c)는 1 μ m diamond paste로 연마한 Si(100)면에 성장시킨 박막이고, Fig.3 - (d), (e)는 Si wafer(100)면의 비경면을 별도의 연마없이 성장시킨 박막의 결정형태이다. 연마면에는 입자의 밀도가 높은 반면에 비경면에는 입자의 크기가 크고 밀도는 적게 나타났다. 특히 메탄농도 0.25%에서는 1 μ m연마한 실리콘기판에는 구형상의 입자인 반면에, 비경면 실리콘기판에 성장한 입자는 쌍정인 20면체로 이루어진 박막의 형태이다. 이는 비경면에는 입자의 밀도가 낮기 때문에 입자의 성장율이 연마면보다 크기 때문인 것으로 생각된다.

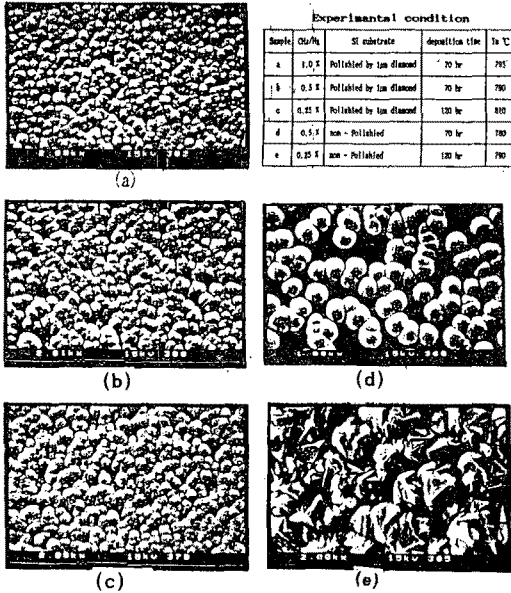


Fig. 4 Surface morphology of the diamond films deposited on Si substrate at pressure : 25 torr, power : 900W and H₂ flow rate : 60sccm.

Fig. 5는 수소유량 60sccm, 메탄농도 0.5%, 기판온도 780°C로 하고, 반응관압력을 25torr와 40torr로 하였을 때, 석영기판 위에 성장한 diamond입자의 표면형태를 SEM으로 관찰한 것이다. 40torr에서는 20torr보다 입자의 밀도가 작으며, 입자의 성장율은 25torr에서 약 0.18 μ m/hr, 40torr에서 0.43 μ m/hr로 매우 높게 나타났다.

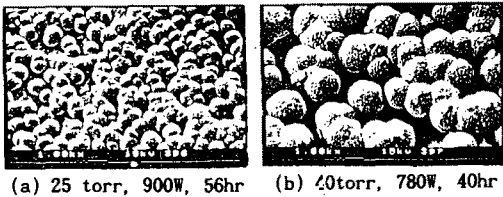


Fig. 5 Surface morphology of the diamond films deposited on quartz plate
Experimental condition, H₂ flow rate : 60 sccm,
CH₄/H₂ : 0.5%, Ts : 780°C

Fig. 6은 Fig. 4 - (a), (b), (c)와 Fig. 5 - (a), (b)박막의 XRD회절도를 나타낸 것이다. diamond박막의 두께가 얇기 때문에 (200)면과 (311)면의 피크는 거의 보이지 않으나 주 피크인 (111)면의 피크는 격자면간격이 2.06Å으로 천연 diamond의 격자면간격과 일치하였다.

Fig. 7은 메탄농도가 1%, 0.5%, 0.25%일때 실리콘기판 또는 석영기판 위에 성장한 diamond박막의 Raman스펙트럼을 나타낸 것이다.

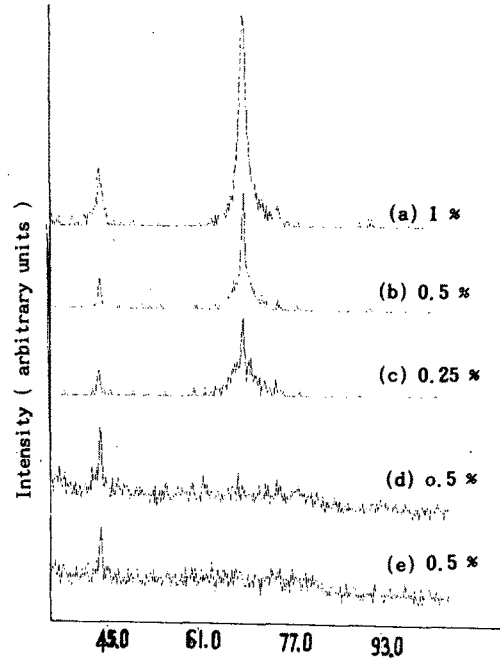


Fig. 6 XRD patterns of the diamond films deposited on Si and quartz substrate at H₂ flow rate 60sccm

- (a) Si substrate, 900W, 25torr, 70hr
- (b) Si substrate, 900W, 25torr, 70hr
- (c) Si substrate, 900W, 25torr, 120hr
- (d) quartz substrate, 900W, 25torr, 56hr
- (e) quartz substrate, 780W, 40torr, 40hr

Fig. 7 - (a)는 메탄농도 1%일때 실리콘기판에 성장한 diamond박막의 Raman스펙트럼이며, 1333cm⁻¹에 diamond 피크가 있으며, 흑연스펙트럼은 55cm⁻¹와 1580cm⁻¹에 나타나지만, 결정이 미결정이면 낮은 쪽으로 이동하기 때문에 1450cm⁻¹부근의 완만한 피크는 미결정흑연의 피크로 생각할 수 있다. 또한 흑연의 경우 광명 Raman효과에 의하여 산란능이 현저하게 크기 때문에, Raman분광법은 diamond에 비하여 흑연구조 (무정형탄소포함)에 대하여 대단히 민감한 방법으로 알려져 있다.

Fig. 7 - (b)와 (c)는 메탄농도 0.5%인 경우 반응관압력이 각각 25torr, 40torr로 하여 석영기판위에 성장한 diamond박막의 Raman스펙트럼이다.

두 가지 경우 1333cm⁻¹에 diamond피크가 현저히 나타나고 있으며, 25torr경우보다 40torr일때, 1500cm⁻¹부근의 흑연상탄소피크가 증가하였다. 또한 25torr의 경우 스펙트럼에 잡음이 많은 것은 레이저의 출력을 증가시켜 측정하였기 때문이다.

Fig. 7 - (d)는 메탄 농도 0.25%로 하여 비경면 실리콘 기판위에 성장한 diamond박막의 Raman스펙트럼이다. 이는 석영기판에 메탄농도 0.5%로 하여 성장시킨 박막의 스펙트럼 비슷한 경향을 나타내었다. 따라서, 수소가스와 메탄가스의 혼합가스로 부터 성장시키는 경우, 실리콘기판보다는 석영기판에 잘 성장될 수 있으며, 연마면의 실리콘기판보다, 비경면 실리콘을 사용함으로써, 입자의 밀도는 적으나, 입자의 성장속도와 diamond의 질을 높일 수 있다.

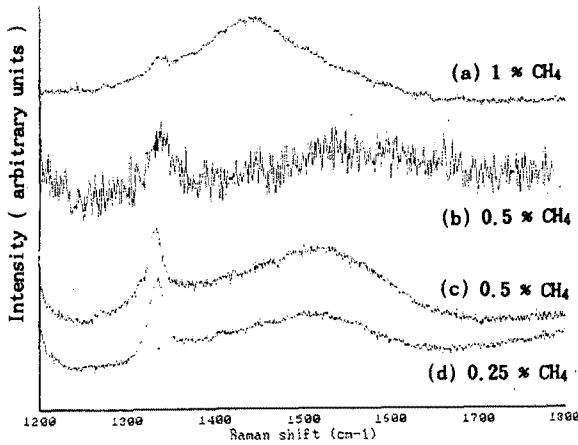


Fig.7 Raman spectra of the diamond films deposited on Si and quartz substrate at H₂ flowrate 60sccm.

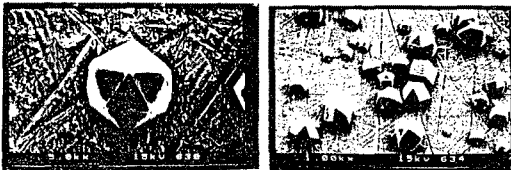
- (a) Si substrate, 900W, 25torr, 70hr
- (b) quartz substrate, 900W, 25torr, 56hr
- (c) quartz substrate, 780W, 40torr, 40hr
- (d) Si substrate, 900W, 25torr, 120hr

Fig. 8은 RF플라즈마CVD장치와 M.W플라즈마CVD장치로, diamond입자를 성장시켰을때, 입자의 형태를 SEM으로 비교한 것이다.

Fig. 8 - (a)와(b)를 비교하면 RF경우에는 20면체인 상황이 주로 성장되고, 20면체 표면에 흠이 존재하였다. 그러나 M.W경우에는 20면체는 적은 반면에 5회대 창을 가진 입자가 많이 성장하였고, 20면체표면에는 RF와는 달리 흠이 보이지 않았다.



(a) RF power : 1 KW, pressure : 25torr, substrate temp : 830°C, deposition time : 20hr



(b) MW power : 600W, pressure : 50torr, substrate temp : 710°C, deposition time : 75hr

Fig.8 Comparison of the diamond particles deposited on Si substrate by RF and microwave plasma CVD.

4. 결론

RF플라즈마CVD법으로 H₂와 CH₄가스로 부터 실리콘기판과 석영기판위에 diamond박막을 성장시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 기판지지대와 기판사이에 금속판을 삽입하면 온도분포의 불균일성에 따른 diamond박막의 균일성을 개선할 수 있었다.
- 2) 실리콘기판보다는 석영기판위에서 diamond박막 성장율이 증가하였다.
- 3) 고주파 플라즈마CVD법에서의 diamond입자는 주로 20면체의 상황이 주종을 이루고 있었다.

5. 참고 문헌

- 1) S. Matsumoto, "Chemical vapor deposition of diamond in RF glow discharge", J. Mater. Sci. Lett., Vol. 4, pp. 600-602, 1985
- 2) 박상현, 이덕출, "고주파플라즈마 CVD법에 의한 다이아몬드상 탄소박막의 합성", 대한전기학회 논문집, 39-10-3, pp. 1037-1043, 1990
- 3) Y. Masuoki, S. Katsumasa, "Diamond Synthesis from Organic Compounds by RF Plasma CVD", Plasma Surface Engineering, pp. 1073-1080, 1989
- 4) 장재덕 외, "RF plasma CVD법에 의한 diamond 박막의 합성", 제1회 재료연구토론회 발표 논문 초록집, pp19-20, 1992.