

RF Plasma CVD에 의한 다이아몬드 박막의 합성 Synthesis of Diamond thin films by RF Plasma CVD

이상희* 인하대학교 전기공학과
이병수 인하대학교 전기공학과
김영봉 인하공업전문대학 전기과
김보열 인하공업전문대학 전기과
이종태 인하공업전문대학 전기과
우호환 인하공업전문대학 전기과
박상현 경남대학교 전기공학과
이덕출 인하대학교 전기공학과

Sang Hee Lee* Dept. of Electrical Eng., Inha University
Byoung Soo Lee Dept. of Electrical Eng., Inha University
Young Bong Kim Dept. of Electrical Eng., Inha Tech. Jr. College
Bo Youl Kim Dept. of Electrical Eng., Inha Tech. Jr. College
Jong Tae Lee Dept. of Electrical Eng., Inha Tech. Jr. College
Ho Whan Woo Dept. of Electrical Eng., Inha Tech. Jr. College
Sang Hyun Park Dept. of Electrical Eng., Kyungnam University
Duck Chool Lee Dept. of Electrical Eng., Inha University

Abstract

Diamond thin films were deposited on Si wafer from a mixture of CH₄ and H₂ by RF plasma CVD. The films were deposited under the following conditions : discharge power of 500W, H₂ flow rate of 30sccm, chamber pressure of 20~50Torr, and CH₄ concentration of 0.5~2%. The deposition time was 30~40 hours because of low growth rate. The deposited films were characterized by Scanning Electron Microscopy and X-ray Diffraction method.

1. 서론

다이아몬드는 지구상에 존재하는 물질중 경도 및 내마모성이 가장 높고, 상온에서 열전도도가 가장 높으며, 광학적으로 넓은 범위에 걸쳐 투명하고 화학적으로 매우 안정하다. 이러한 우수한 특성들 때문에 다이아몬드는 일찍부터 주목을 받아왔으며, 1954년 처음으로 미국 GE사의 F. P. Bundy가 고온고압(high temperature high pressure, HTHP)법으로 다이아몬드를 합성하는데 성공하였다.

한편, 1950년대부터 저온저압법으로 기상에서 다이아몬드를 합성하려는 연구가 계속되었고, 근래에 일본의 무기재료연구소 그룹은 원자상 수소의 역할에 주목하고 열필라멘트 CVD법으로 Si상에 다이아몬드를 석출시키는데 성공하였다. 이것이 발단이 되어 그 후 CVD에 의한 다이아몬드 합성의 연구가 급속히 발전하고 저압에서도 다이아몬드 합성이 가능하다는 것이 널리 인정되게 되었다.¹⁾

현재는 많은 연구자들이 HFCVD⁽²⁾, DC plasma

jet⁽³⁾, MWPACVD⁽⁴⁾, RF PACVD⁽⁵⁾ 등의 기상성장법으로 다이아몬드를 합성하고 있다.

이상의 여러 가지 방법중 r.f. plasma CVD는 부하코일의 반경을 증가시킴으로써 넓은 면적의 기판에 박막을 성장시킬수 있다는 특징을 가지고 있다.

본 연구에서는 rf plasma CVD법으로 메탄(CH₄)과 수소(H₂)를 이용하여 실리콘기판위에 다이아몬드 박막을 성장시켰다.

성장된 다이아몬드 박막을 평가하기 위하여 XRD와 SEM을 이용하였다.

2. 실험방법

실험에 사용한 r.f. plasma CVD 장치의 라디오파의 주파수는 13.56[Mhz]이고, 전원의 용량은 1[kW]이다. 원료가스로는 메탄과 수소를 사용하였으며, 반응관에 유입되는 가스의 유량은 가스유량 조절계(Mass flow controller, MKS instruments)로 조절하였다.

기판으로는 실리콘 웨이퍼를 10[mm]×10[mm]로 절단하여 사용하였다. 기판표면은 핵생성 밀도를 증가시키

기 위해 3[μm]의 다이아몬드 페이스트로 연마한후 알콜에서 초음파로 세척을 하였다.

실험조건으로는 방전전력 500[W], 수소유량 30[sccm]으로 고정하였고, 반응관의 압력은 20~50[Torr]로, 메탄의 농도는 0.5[%], 0.7[%], 1[%], 2[%]로 변화시켰다. 성장시간은 박막의 낮은 성장율로 인하여 30~40시간을 성장시켰다.

3.결과 및 고찰

사진 1에 고주파 전력 500[W], 반응관 압력 20[Torr], 수소유량을 30[sccm]으로 고정시키고, 수소에 대한 메탄의 농도(CH_4/H_2)를 변화시킨 시료들에 대한 주사전자 현미경(Scanning electron microscopy)의 측정결과를 나타내었다.

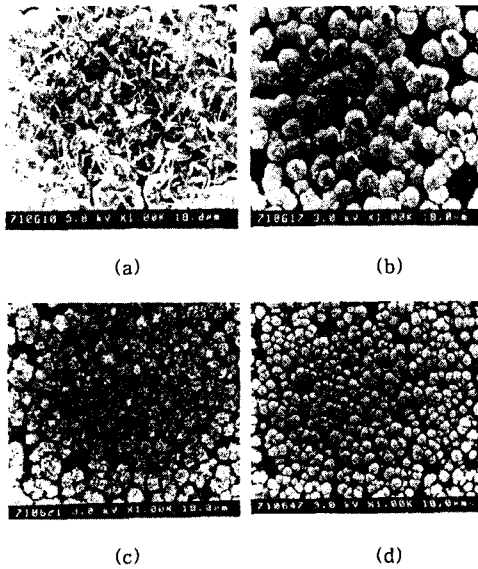


사진 1. 메탄농도 변화에 대한 SEM
(a:0.5%, b:0.7%, c:1%, d:2%)

메탄의 농도가 증가함에 따라 다이아몬드 입자의 크기가 작아짐을 알 수 있다. 이것은 메탄농도의 증가에 따라 핵생성 밀도가 증가하기 때문에 입자의 크기는 작아지는 것으로 생각된다. 메탄농도 0.5[%]의 시료는 (111)면이 잘 발달되었으며, 확대하여 본 결과 20면체가 쌓여있고 각 면에 많은 2차성장이 된 것이 관측되었다. 0.7[%]의 시료는 자형면을 갖고 있으며 표면에 많은 다이아몬드 미립자들이 붙어있는 것으로 생각되어진다. 메탄농도의 증가에 따라 결정성은 감소하였으며, 1[%]의 시료는 2[%]의 시료에 비해 상대적으로 표면에 에칭(etching)이 많이 된 것이 관측되었다. 이처럼 메탄농도의 증가에 따라 결정성이 감소되는 것은 낮은 메탄농도에 비해 높은 메탄농도가 상대적으로 비정질 탄소나 흑연을 에칭시킬 수 있는 원자상 수소의 농도가

감소하기 때문인 것으로 생각된다.

그림 1에 사진 1의 시료들에 대한 X선 회절분석을 한 결과를 나타내었다. 메탄의 농도에 관계없이 모든 막에서 다이아몬드 피크인 D(111), D(220), D(311)이 나타났다. 또한 55° 부근에서 두 개의 피크가 나타났는데 이것은 기관으로 사용한 실리콘 피크로 생각되어진다. 천연 다이아몬드의 X선 회절도에서 격자면 감도비는 (111)면 : (220)면 : (311)면 = 100 : 25 : 16인데, 메탄농도 0.5[%]에서는 (111)면 : (220)면 : (311)면 = 100 : 26 : 14, 메탄농도 0.7[%]에서는 (111)면 : (220)면 : (311)면 = 100 : 23 : 11, 메탄농도 1[%]에서는 (111)면 : (220)면 : (311)면 = 100 : 24 : 14로 천연 다이아몬드와 아주 유사하였으나, 메탄농도 2[%]에서는 (111)면 : (220)면 : (311)면 =

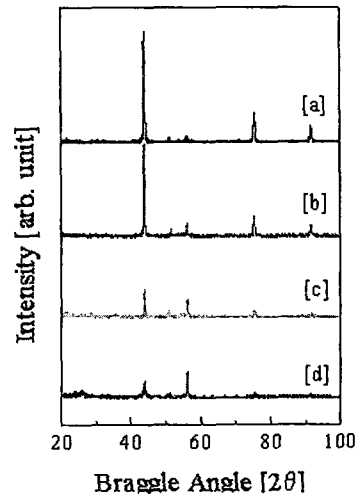


그림 1. 메탄농도 변화에 대한 XRD 패턴
(a:0.5%, b:0.7%, c:1%, d:2%)

100 : 29 : 19로 약간 틀려졌음을 알 수 있다.

다이아몬드의 피크 강도는 메탄의 농도가 증가할수록 점차적으로 감소하였다. 이것은 메탄농도 증가에 따른 다이아몬드의 결정성 감소에서 비롯된것이라 생각되어진다. 또한, 메탄농도 2[%]의 시료에서는 다이아몬드 피크와 함께 그래파이트 피크도 검출되었다.

사진 2에 고주파 전력 500[W], 수소유량 30[sccm], 메탄 농도 0.7[%]로 고정시키고, 반응관 압력을 20~50[Torr]로 변화시킨 시료들에 대한 주사전자 현미경의 측정결과 이다.

반응관의 압력이 증가함에 따라 다이아몬드 입자의 크기가 작아짐을 알 수 있다. 이것은 반응관의 압력증가에 따라 활성종의 농도가 높아지므로 핵발생밀도가 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

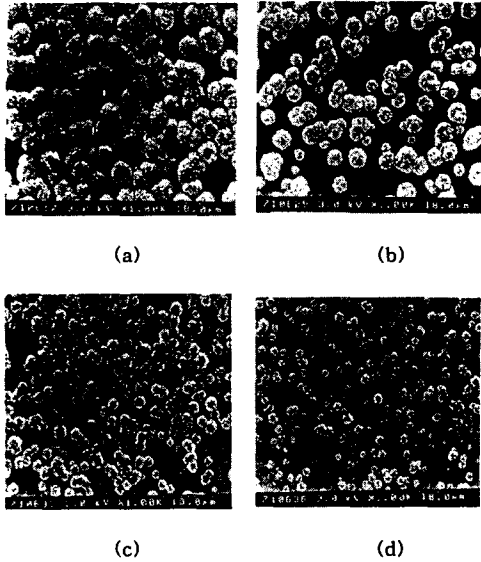


사진 2. 반응관내의 압력변화에 대한 SEM
(a:20torr, b:30torr, c:40torr, d:50torr)

20[Torr]의 시료는 자형면을 갖고 있으며 표면에 많은 다이아몬드 미립자들이 붙어있고, 30[Torr]의 시료는 입체구조를 갖고 있으나 20[Torr]의 시료와 마찬가지로 표면에 많은 미립자가 붙어 있으므로 확실한 입체구조를 알수가 없었다. 40[Torr]의 시료는 cubo-octahedron의 구조를 나타내었고, 표면에 많은 2차 성장을 보여주고 있다. 50[Torr]의 시료는 40[Torr]의 시료와 마찬가지로 cubo-octahedron의 구조를 보였으나, 표면은 40[Torr]의 시료에 비해 매끈한 면이 더 많음을 보여주고 있다.

이처럼 반응관내의 압력이 증가함에 따라 입체구조는 더욱더 확실하게 나타나는데, 이것은 다이아몬드 미립자가 많을수록 이러한 미립자들이 합쳐져서 하나의 완전한 면을 이루어 나간다고 생각되어진다.

그림 2에 사진 2의 시료들에 대한 X선 회절분석을 한 결과를 나타내었다.

20[Torr]에서는 (111)면 : (220)면 : (311)면 = 100 : 23 : 11, 30[Torr]에서는 (111)면 : (220)면 : (311)면 = 100 : 22 : 13으로 천연 다이아몬드와 유사하였으나, 40[Torr]에서는 (111)면 : (220)면 : (311)면 = 100 : 32 : 25, 50[Torr]에서는 (111)면 : (220)면 : (311)면 = 100 : 41 : 41로 천연 다이아몬드와는 아주 상이한 값을 나타내었다.

다이아몬드의 피크강도는 반응관내의 압력이 30[Torr] 이상에서는 20[Torr]일때의 피크강도에 비해 급격히 감소하였다.

주사전자 현미경의 측정결과에서는 압력증가에 따라 확실한 입체구조를 이루어나가 결정성이 더욱 증가하였다. 그러나, 이렇게 결정성의 증가에도 불구하고

다이아몬드의 피크강도는 급격히 감소하였다. 이것은 다이아몬드 입자의 밀도에 기인한 것으로 생각된다. 반응관내의 압력증가에 따라 다이아몬드 입자의 결정성은 증가하지만 밀도가 작아지기 때문에 다이아몬드의 피크강도가 제대로 나타나지 않았다고 생각된다. 반면,

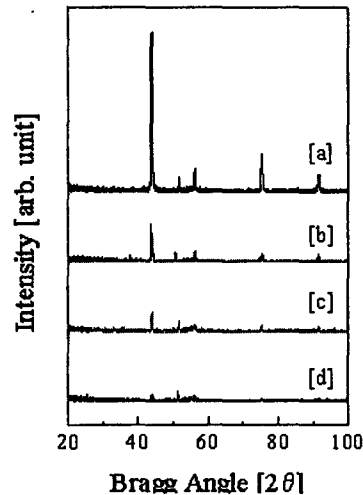


그림 2. 반응관내의 압력변화에 대한 XRD 패턴
(a:20torr, b:30torr, c:40torr, d:50torr)

20[Torr]의 시료는 50[Torr]의 시료에 비해 결정성은 떨어지지만 밀도가 높으므로 X선이 이를 충분히 감지하여 피크강도가 크게 나타나는 것으로 생각된다.

4. 결론

rf plasma CVD법으로 메탄과 수소를 이용하여 실리콘기판상에 다이아몬드 박막을 성장시켜 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 메탄농도 감소에 따라 핵생성밀도는 감소하였으며, 입자의 크기와 결정성은 증가하였다. 또한 메탄농도의 감소에 따라 X선 회절도에서의 격자면 감도비는 천연 다이아몬드와 거의 일치하는 값을 나타내었다.
- (2) 반응관내의 압력이 감소함에 따라 입자의 크기는 증가하였으며, 핵생성밀도와 결정성은 감소하였다. 또한 반응관내의 압력이 감소함에 따라 X선 회절도에서의 격자면 감도비는 천연다이아몬드와 거의 일치하는 값을 나타내었다.

본 연구는 1997년도 한국과학재단 핵심전문연구 선정 과제 (과제번호: 971-0911-064-2)에 의하여 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] 化學工學會, "CVD 핸드ブック", 朝倉書店, pp 464~490, 1991
- [2] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, and N. Setaka, "Vapor deposition of diamond particles from methan", Jpn. J. Appl. Phys., 21, L183, 1982
- [3] S. W. Reeve, W. A. Weiner, and D. S. Dandy, "Diamond growth using remote methan injection in a direct current arc jet chemical vapor deposition reactor", Appl. Phys. Lett., 63(18), 2487~2489, 1993
- [4] K. F. Turner, B. R. Stoner, L. Bergman, J. T. Glass, and R. J. Nemanich, "Observation of surface modification and nucleation during deposition of diamond on silicon by scanning tunneling microscopy", J. Appl. Phys., 69(9), 6400~6405, 1991
- [5] S. Matsumoto, "Chemical vapour deposition of diamond in RF glow discharge", J. Mater. Sci. Lett., Vol. 4, No. 5, pp 600~602, 1985