

고주파 플라즈마 CVD에 의한 H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>계로부터 다이아몬드 박막의 합성

이상희<sup>1</sup>, 김대일<sup>1</sup>, 박상현<sup>2</sup>, 김보열<sup>3</sup>, 이종태<sup>3</sup>, 우호환<sup>3</sup>, 한상옥<sup>3\*</sup>, 이덕철<sup>4</sup>

\* 인하대학교 전기공학과, \*\* 경남대학교 전기공학과, \$ 인하공업전문대학 전기과, \$\$ 충남대학교 전기공학과

Synthesis of diamond thin films from H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> gas mixture by rf PACVD

Sang Hee Lee<sup>1</sup>, Dae Il Kim<sup>1</sup>, Sang Hyun Park<sup>2</sup>, Bo Youl Kim<sup>3</sup>,  
Jong Tae Lee<sup>4</sup>, Ho Whan Woo<sup>3</sup>, Sang Ok Han<sup>3\*</sup>, Duck Chool Lee<sup>4</sup>

**Abstract** - Diamond thin films were deposited on n-type (100) Si wafers from H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> gas mixture by rf PACVD. Prior to deposition, mechanical scratching was done to improve density of nucleation sites with diamond paste of 3 $\mu$ m. The microstructure of deposited diamond thin films was studied by using the following conditions : discharge power of 500W, H<sub>2</sub> flow rate of 50sccm, reaction pressure of 20torr, and CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> ratio of 0.3~1%. The deposited diamond thin films showed that the crystallite was increased at the lower methane concentration. The deposited thin films were characterized by Scanning Electron Microscopy, Raman Spectroscopy and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy.

1. 서 론

지구상에서 가장 단단한 물질인 다이아몬드는 그 우수한 성질로 오래 전부터 여러 분야의 공업적 용도로서의 사용이 연구되어져 왔다. 다이아몬드가 갖고 있는 성질 중 응용 면에서 요구되는 성질을 대별하면, 가장 높은 경도, 가장 높은 열전도도, 내열성, 내화학성, 높은 전기 저항성과 도핑에 의한 반도체성, 그리고 가시광선에서 적외선에 이르는 넓은 광 투과성을 들 수 있다. 이러한 여러 특성에도 불구하고 다이아몬드의 수량적 또는 형태적 제한과 인조합성의 어려움으로 인해 공업적 이용은 극히 제한 되었다.[1]

현재 다이아몬드 CVD에 대한 연구 동향은 활성종이나 결정성장 과정을 규명하기 위한 기초연구도 이루어지고 있지만, 재료로서 다이아몬드가 가지는 매력 때문에 절삭공구, 광학렌즈 등의 hard coating, 고출력 소자의 heat sink, 고온 반도체 소자 등의 공업적인 응용으로 나아가고 있다. 그러나 다이아몬드가 성장되는 반응기구나 성장을 주도하는 활성종에 대해서는 아직 명확히 밝혀지지 않았으며, 반응 조건에 의한 변화를 이해하고 최적 조건을 확립하는 것은 실제 응용에 있어서도 매우 중요한 일이다.[2]

본 연구에서는 rf PACVD법으로 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>의 비에 따라 다이아몬드 막을 합성하고, 합성된 막의 표면분석과 성분분석을 행하였다.

2. 본 론

고주파 전력 500W, 반응관 압력 20torr, 수소유량을 50sccm으로 고정시키고, 수소에 대한 메탄의 비를 변화시키며 제작한 박막들에 대한 성장율을 그림 1에 나타내었다. 박막의 성장율은 메탄농도의 증가에 따라 증가하였고, 0.3%에서는 가장 낮은 성장율인 0.0031 $\mu$ m/h를 나타내었다. 저온 플라즈마 CVD로 제작한 다이아몬드 박막의 성장율은 연구자에 따라 다르지만, 질이 좋은 박막의 성장에서는 일반적으로 1 $\mu$ m/h를 나타내고 있다. 따라서 rf PACVD법은 타 방법에 비해서 아주 낮은 성장율

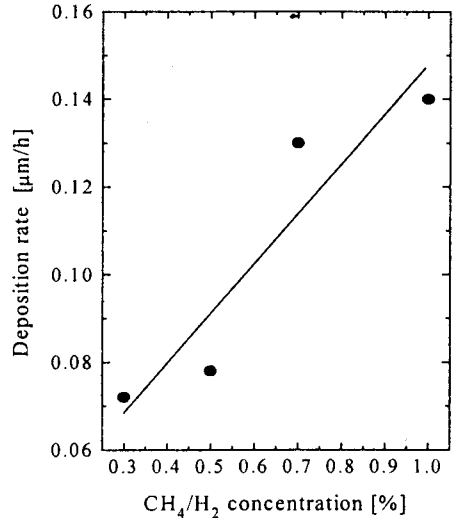


그림 1. 메탄농도 변화에 따른 박막의 성장율

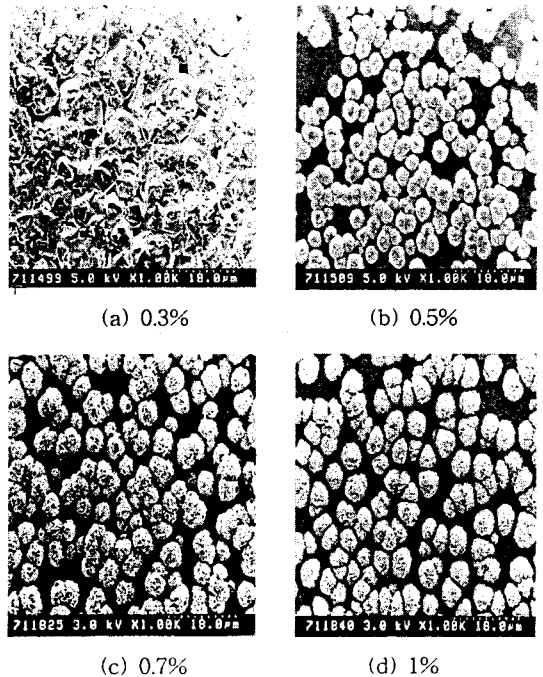


사진 1. 메탄농도 변화에 대한 박막의 SEM 형상

을 나타내었다.

사진 1에 메탄농도를 변화시켜 제작한 박막의 SEM 형상을 나타내었다. 사진을 확대하여 살펴본 결과 0.3%의 시료는 결정면이 잘 발달되었고, 0.5%의 시료는 군데 군데의 표면에 결정면이 관찰되었다. 0.7%와 1%의 시료는 구형으로 생성되었으며, 0.7%의 시료는 1%의 시료에 비해 상대적으로 표면 에칭이 많이 된 것이 관측되었다. 이것은 메탄농도의 증가에 따라 그래파이트 안정상인  $sp^2$  결합의 성장핵들이 우선적으로 생성되며,  $sp^2$  결합을 에칭 할 수 있는 원자상 수소의 농도가 감소는데 기인하는 것으로 생각된다.

그림 2에 사진 1의 시료들에 대한 Raman 분광분석 결과를 나타내었다. Raman 분광법은 비정질 탄소에 대한 민감성이 다이아몬드에 비해 수 십배 정도 높으므로 다이아몬드 박막의 측정에 많이 이용되는 방법이다.

메탄농도 0.3%의 시료에서는  $1332\text{cm}^{-1}$  부근에서 첨예한 다이아몬드 피크가 검출되었으나, 메탄농도 증가에 따라 다이아몬드 피크는 검출되지 않고 브로드한 비정질 탄소 피크들이 검출되었다. 하지만, 0.3%의 시료에서도  $1580\text{cm}^{-1}$  부근에서 작지만 브로드한 비정질 탄소 피크가 검출된 것으로 보아 약간의 비정질 탄소 성분을 포함하고 있는 것으로 생각되어진다.

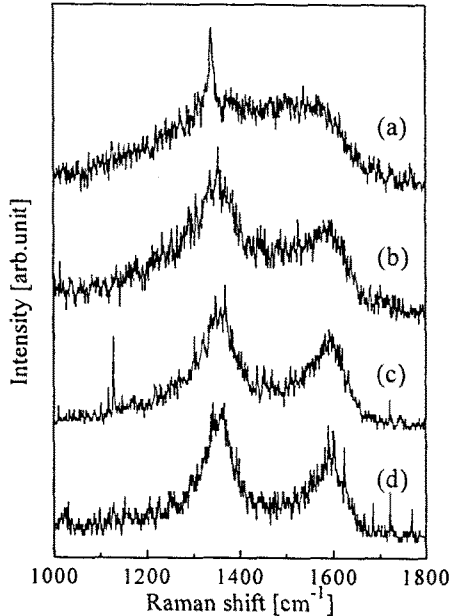


그림 2. 메탄농도 변화에 대한 박막의 Raman 스펙트라 (a : 0.3%, b : 0.5%, c : 0.7%, d : 1%)

그림 3에 사진 1의 시료들에 대한 적외선 분광분석에 대한 결과를 나타내었다. 캐리어 가스로서 수소를 사용하므로 박막내부에 어느 정도의 수소를 포함하는지를 알아보기 위해서 적외선 분광분석을 행하였다. 적외선 분광분석은 정량적인 분석은 곤란하나, 정성적인 분석은 가능한 방법이다.

그림 3에 나타났듯이 모든 시료에서  $2350\text{cm}^{-1}$  부근에서 C-H bond 피크가 나타났다. 이것은 모든 시료 내에 수소가 포함되었음을 의미하며, 가장 질이 좋은 0.3%의 시료에서도 박막 내부에 수소가 포함되었음을 나타낸다.

한편, 낮은 메탄농도에서는 파수의 증가에 따라 투과율이 감소함을 나타내고 높은 메탄농도에서는 거의 일정한 투과율을 나타내었다. 이처럼 낮은 메탄농도에서 파수의 증가에 따라 투과율이 감소하는 것은 표면과 내부

의 결정립 경계로 부터의 산란에 기인하는 것으로 생각되어진다.

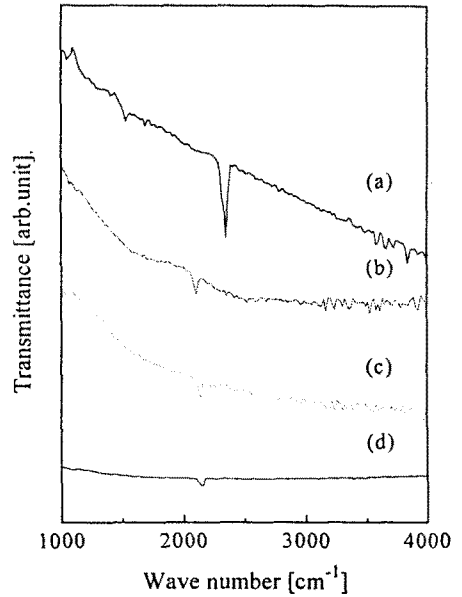


그림 3. 메탄농도 변화에 대한 박막의 FT-IR 스펙트라 (a : 0.3%, b : 0.5%, c : 0.7%, d : 1%)

### 3. 결 론

고주파 플라즈마 CVD법으로  $\text{H}_2\text{-CH}_4$ 계로부터 다이아몬드 박막을 성장시켜 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 박막의 성장율은 가장 질이 좋은 메탄농도 0.3%의 시료에서  $0.072\mu\text{m/h}$ 를 얻었다. 이것은 여러 가지의 타 방법에 비해 아주 낮은 성장율을 나타내고 있다.
- (2) SEM 형상으로부터 낮은 메탄농도에서만 질이 좋은 박막을 얻을 수 있음을 보였다. SEM 형상은 메탄농도가 높을수록 구형의 입자로 변하여 갔으며, 이것은 비정질 탄소가 포함되었음을 의미한다.
- (3) Raman 분광법으로부터 낮은 메탄농도에서만 질이 좋은 박막을 얻을 수 있음을 보였다. 그렇지만, 0.3%의 시료에서도 작지만 브로드한 비정질 탄소 피크가 있는 것으로 보아 어느 정도의 비정질 탄소를 포함하고 있음을 나타낸다.
- (4) 적외선 분광분석의 결과에서도 모든 시료에서 수소가 포함되어 있음을 알 수 있었다.

본 연구는 산업자원부 산업기술기반 조성사업을 통한 연구비 지원에 의해 수행되었음을 알립니다.

### [참 고 문 헌]

- [1] 백영준, 은광용, "Diamond 기상합성의 연구동향(I)", 대한금속학회회보, 2권3호, pp 149~158, 1989
- [2] 서문규, 이지화, "고온 필라멘트 다이아몬드 CVD에서 기체 유동변수가 결정성장에 미치는 영향", 요업학회지, 31권1호, pp 88~96, 1994