

저압력에서의 다이아몬드 합성

박상현, 박재윤, 구효근, 김경환
경남대학교 전기공학과, 마산대학 방사선과

Synthesis of diamond at low pressure

Park Sang-hyun, Park Jae-Yoon, Koo Hyo-Geun and Kim Kyoung-Hwan
Kyungnam University, Masan College

Abstract - The particles were deposited on silicon wafers at low pressure:1(torr) from CH₄-H₂ mixed gas by using RF plasma CVD, and were investigated by SEM and Raman spectroscopy. The results are as following:

Diamond particles were synthesized under CH₄/H₂ concentration of 1(%), however amorphous carbon particles were synthesized over CH₄/H₂ concentration of 2%.

Growth rate of diamond particle was 2.2 times: 0.8(μm/h) as much as that synthesized at 25(torr).

1. 서 론

내마모성 보호막으로서 화학기상합성법(CVD)에 의한 다이아몬드막의 코팅법에는 크게 대별하면 플라즈마 CVD법과 열전자를 이용한 CVD법이 있다. 플라즈마 CVD법에는 고주파 플라즈마법과 마이크로파 플라즈마법이 있으며, 두가지 모두 Matsumoto, Kamo 등 일본의 무기재료 연구소에 의하여 개발되었다. 고주파 플라즈마에 의한 다이아몬드의 합성장치에는 기판을 놓는 방법에 따라 수평형¹⁾과 수직형²⁾으로 나눌 수 있다.

일반적으로 고주파는 13.56(MHz)의 주파수를 이용하며, 석영제의 반응관의 직경은 30(mm)이고, 수냉동관의 코일직경은 약 40(mm)가 사용된다. 수소유량은 50(sccm), 메탄가스의 농도(CH₄/H₂)는 1~2(%), 반응관압력은 4~24(torr)로 하며, 고주파전력을 500~1000(W)로 하여 기판의 온도를 800~1000(°C)로 하면, 다이아몬드가 석출되는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 막의 균일성과 성장되는 입자 또는 박막의 기판에 대한 부착력을 증가시킬 목적으로 반응관압력을 1(torr)로 낮게 유지하고, 수소와 메탄가스로부터 실리콘기판 위에 고주파 플라즈마CVD법으로 다이아몬드 입자를 성장시키고, 성장되는 입자의 형태와 특성을 전자현미경과 Raman 분광기로 조사하여 수소에 대한 메탄가스의 적당한 농도를 조사하였고, 응용으로서 고주파 플라즈마로 다이아몬드의 시드를 만들고 마이크로파 플라즈마로 다이아몬드를 성장시켜 보았다.

2. 실험방법

실험에 사용한 유도형 고주파 플라즈마 CVD장치의 개략도와 사진은 그림 1과 같다. 13.56(MHz)의 고주파전원은 본 연구실에서 4CX3000을 출력관으로 사용하여 설계제작한 5(KW)급이며, 석영반응관은 직경이 50(mm), 길이가 750(mm)이고, 부하코일은 직경이 1/4(inch)인 구리관으로 내경이 60(mm)가 되도록 9회 감았고, 많은 탱크전류에 의한 부하코일의 과열을 방지하기 위하여 그 내부에 냉각수가 흐르도록 하였다. 부하와 13.56(MHz)의 고주파전원과의 임피던스정합은

부하코일 양단에 설치된 가변콘덴서를 조절하여 반사전력이 진행전력에 비하여 매우 적도록 조절하였다. 반응관 내에는 기판지지대로 직경 30(mm)의 석영관을 사용하였으며, 기판지지대의 높이는 부하코일(working coil)의 하부로부터 2번째 권선과 3번째 권선 사이에 위치하도록 조절하였다. 실험에 사용한 가스는 6N의 수소, 5N의 산소, 3N의 메탄가스를 사용하였으며, 가스의 유량측정 및 유량조절은 MFC(mass flow controller, Ueshima, Japan)로 하였으며, 반응관 내의 압력은 주밸브를 차단하고 바이패스 니들밸브로 조절하였고, 반응관 압력은 바라트론(baratron, MKS, 626A13TBE)과 디지털 진공계(Okano, VA2076, Japan)로 측정하였다. 기판으로는 N형 실리콘웨이프(100)면을 1/4(μm)의 다이아몬드패스트로 연마하여 사용하였다.

실리콘 기판 위에 성장된 입자들의 물성을 측정하기 위하여 주사전자현미경(SEM, ABT-32, Topcon, Japan)으로 입자의 형태를 관찰하였고, 514.5(nm)의 아르곤 레이저를 사용하는 Raman Spectroscopy(System 2000, Renishaw)로 성장된 입자의 결정성을 조사하였다.

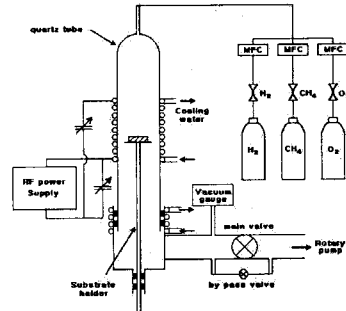


그림 1. 고주파 플라즈마 CVD장치

3. 실험결과 및 고찰

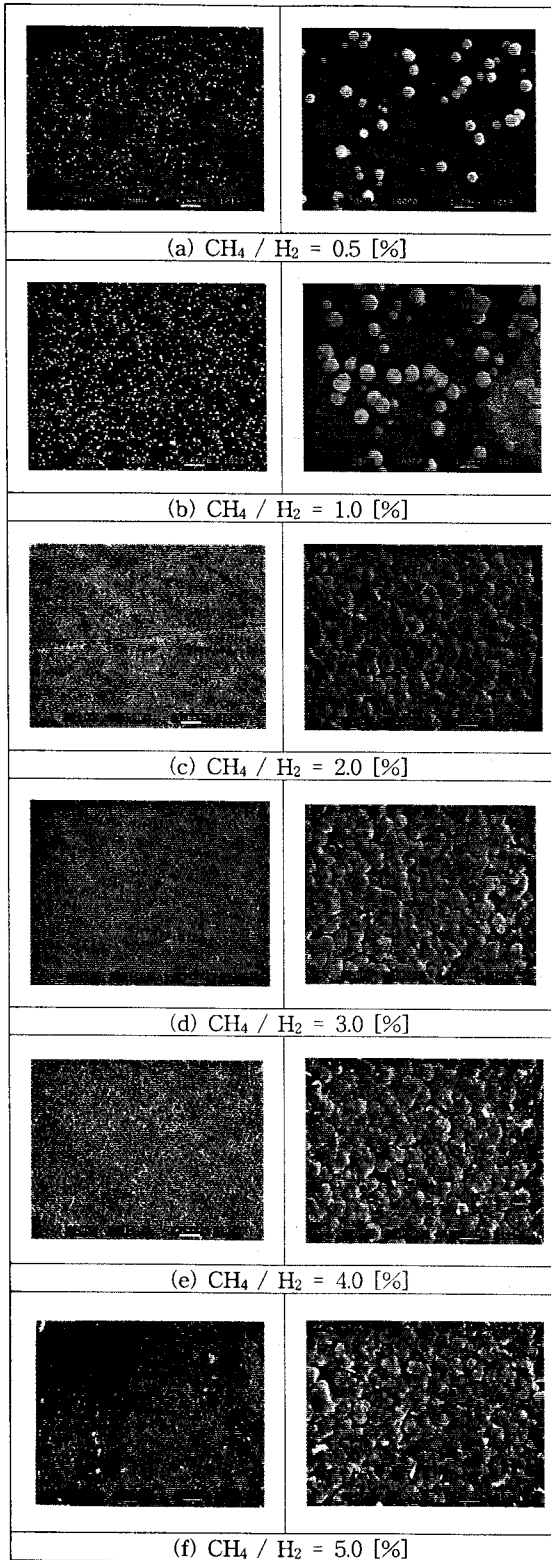


그림 2. 실리콘 기판 위에 성장된 입자들의 형태

그림 2의 (a), (b), (c), (d), (e), (f)는 반응관 압력을 1.0[torr], 고주파전력을 1000(W), 수소유량을 60[scm]으로 고정하고, 메탄가스의 유량을 각각 0.3, 0.6, 1.2, 1.8, 2.4, 3.0[scm]으로 하였을 때, 실리콘

관 기관위에 1[hour]동안 성장된 박막의 표면형태를 전자현미경으로 관찰한 것이다. 그림 2의 왼쪽사진은 1,500배로, 오른쪽은 10,000배로 확대한 사진이다. 수소에 대한 메탄가스의 농도가 0.5[%]인 (a)와 1.0[%]인 (b)에서는 입자형태이며, 2.0[%], 3.0[%], 4.0[%], 5.0[%]인 (c), (d), (e), (f)에서는 입자의 밀도가 증가하여 막으로 되었다. (a)에서는 입자들의 밀도가 (b)보다 불균일하고 밀도가 작으며, 입자형태는 자세히 관찰하면 전형적인 다이아몬드의 결정체의 형태임을 추정할 수 있다. 작은 입자의 직경은 약 0.6[μm]가 되었다. (b)에서는 (a)보다 입자의 밀도가 증가되었고, 또한 균일도도 증가하였다. 입자의 직경은 약 0.8[μm]이며, 입자의 형태는 (a)보다 분명해졌지만, 쌍정인 20면체, 육팔면체 등 여러형태가 섞여있는 것으로 판단된다. 1993년에 행한 연구에서는 주파수가 13.56(MHz)이고, 고주파 전력이 1,000(W)이며, 수소유량은 60[scm]이고, 메탄가스의 유량은 0.6[scm]으로 동일하지만, 산소가스를 0.2[scm]첨가하였고, 반응관압력은 25[torr]로 하여 20시간 성장시킨 입자(20면체)의 직경은 약 7.1[μm]이었고, 성장률로 계산하면 0.36[$\mu\text{m}/\text{h}$]가 되었다.³⁾ 산소를 첨가하지 않고, 저압(1[torr])으로 성장시킨 그림 2-(b)의 입자의 성장률이 0.8[$\mu\text{m}/\text{h}$]인 것은 앞선 연구에비하여 약 2.2배 증가된 것이다. 수소에 대한 메탄가스의 농도를 2[%]로 한 (c)에서는 입자의 밀도가 매우 증가되었으며, 입자의 형태는 전형적인 다이아몬드의 단결정과는 달리 구상의 입자로서 표면이 주름졌으며, 미립자들이 구상의 입자표면에 붙어있는 형상을 하고 있다. 즉 수소에 대한 메탄의 농도가 과대하여 비정질성분이 많이 함유된 것으로 생각된다. 수소에 대한 메탄의 농도가 3[%]인 (d)부터 막은 검은 색을 띠기 시작하였으며, 4[%]인 (e)에서는 검은 색의 막이고, 군데 군데 막표면이 일어나 있었고, 5[%]인 (f)에서는 아주 얇은 검은 막이 일어나 있었으며, (f)의 사진은 아주 얇은 검은 막이 일어난 부분의 표면을 나타낸 사진이다.

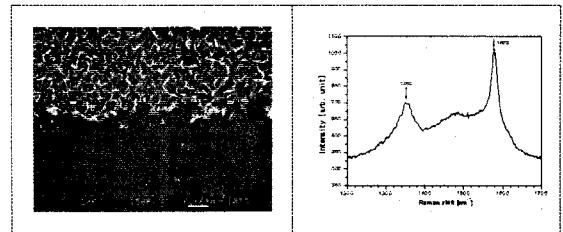


그림 3. 그림2-(f)의 표면을 덮은 막과 Raman shift

그림 3은 그림2-(f)의 표면을 덮고 있는 검고 얇은 막이 남아 있는 부분과 일어난 부분의 경계를 관찰한 사진이고, 왼쪽의 주름이 많이진 검고 얇은 막 부분의 Raman shift를 조사한 것이다. 1350과 1579[cm^{-1}]에 라만피크가 있는 것으로 보아 미립후연과 결정질 후연의 막으로 판단된다. 이로부터 메탄농도가 3[%]이상인 막에는 메탄농도와 더불어 미립후연상 탄소가 많이 존재하는 것으로 생각된다.

그림 4는 실리콘 기판 위에 성장된 입자들의 정성을 분석하기 위하여 Raman shift를 조사한 것이다. 이 때 레이저의 focus를 0[%]로 하여 측정하였다.

천연다이아몬드의 Raman선은 1333[cm^{-1}]이지만, 전반적으로 예리한 피크는 없고, 1,420~1,450[cm^{-1}]에 중심을 둔 완만한 피크가 있다. 수소에 대한 메탄가스의 농도가 0.5[%]인 (a)에서는 1,420[cm^{-1}]와 1,268[cm^{-1}]에 중심을 둔 적고 완만한 피크만 존재하고, 1,333[cm^{-1}]에 다이아몬드의 피크가 보이지 않았다. 1,420[cm^{-1}]의 피크는 CH_2 bending에 의한 것으로, 1,268[cm^{-1}]의 피크는 C-H twist에 의한 것으로 생각되며, 다이아몬드의 피크가 나타나지 않는 것은 그림

2-(a)에 나타난 바와같이 입자의 크기가 약 $0.6(\mu\text{m})$ 로 레이저 비입의 크기 $1(\mu\text{m})$ 에 비하여 작고 입자의 밀도가 매우 적기 때문에 다이아몬드성분에 의한 Raman shift의 양이 매우 적은 것으로 생각된다. 메탄가스의 농도가 1[%]인 그림 4-(b)에서는 $1,333(\text{cm}^{-1})$ 에 작지만 피크가 있음을 알 수 있고, $1,451(\text{cm}^{-1})$ 부근의 크고 완만한 피크로 보아서는 입자의 결정내에 CH의 비정질 성분이 함유된 것인지, 입자이외의 기판표면에 CH의 비정질성분이 있는 것인지 확실히 알 수가 없다. 성장시간을 증가시켜 입자의 크기를 증가시키면 구별할 수 있을 것이다. 수소에 대한 메탄의 농도를 2[%]로 증가시킨 박막인 그림 4-(c)에서는 $1,333(\text{cm}^{-1})$ 의 피크는 없어지고, $1,443(\text{cm}^{-1})$ 부근에 중심을 둔 크고 완만한 피크만이 나타났다. 이는 그림 2-(c)에서도 알 수 있는 것과 같이 입자의 밀도는 대단히 증가되었지만, 그 입자들은 비정질성분이 많이 함유된 무정형 탄소의 응집입자이므로 생각된다.

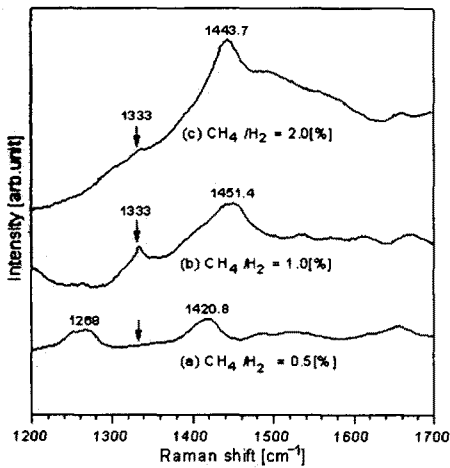


그림 4. 성장된 입자들의 Raman shift

수소에 대한 메탄의 농도가 3[%]이상인 그림 2의 (d), (e), (f)인 막의 Raman shift되는 감도는 수소에 대한 메탄의 농도가 2[%]인 그림 2의 (c)의 감도에 비하여 1/10로 약하기 때문에 그림 4에 함께 나타낼 수 없어서, 그림 5에 별도로 나타내었다. 미결정 흑연의 피크로 판단되는 $1355(\text{cm}^{-1})$ 부근의 작고 완만한 피크와 CH_2 bending으로 보이는 $1480(\text{cm}^{-1})$ 와 결정질의 흑연으로 판단되는 $1550(\text{cm}^{-1})$ 부근에 중심을 둔 완만한 피크가 있다.

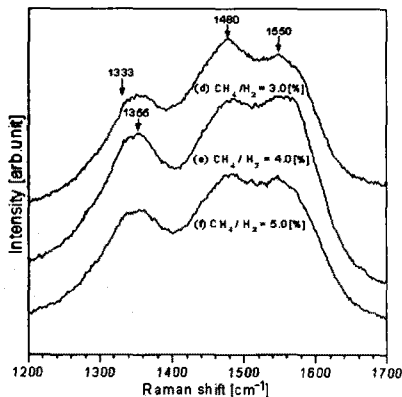
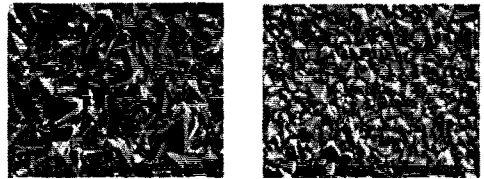


그림 5. 성장된 입자들의 Raman shift

$13.56(\text{MHz})$ 의 유도형 고주파 플라즈마CVD장치로서 반응관의 압력이 $1(\text{torr})$ 로 낮게 하고, 수소와 메탄 가스로부터 실리콘 기판 위에 1시간동안 다이아몬드 막을 성장시키는 경우, 수소에 대한 메탄가스의 농도가 2[%]이상으로 증가되면 다이아몬드막보다는 흑연이 함유되는 비정질 탄소막이 성장된다. 메탄의 농도가 고농도로 됨에 따라, 그림 3과 그림4의 (f)에서 알 수 있는 바와같이 초기에는 다이아몬드성 탄소막이 성장되지만, 시간이 경과함에 따라 탄소막의 성장보다는 흑연막이 우선적으로 성장하는 것으로 생각된다.



(a)MW막 (b)RF-MW막
그림 6. RF-MW플라즈마에 의한 다이아몬드막

그림6은 다이아몬드페스트로 연마한 실리콘기판과 고주파(RF) 플라즈마CVD로 1시간 성장시킨(그림 2-(b))의 기판을 마이크로파 플라즈마CVD장치의 반응기에 넣고, 반응관압력 $40(\text{torr})$, 마이크로파전력 $750(\text{W})$, 수소유량 $60(\text{sccm})$, 산소유량 $0.3(\text{sccm})$, 메탄유량 $0.6(\text{sccm})$ 으로 설정하고, 24시간 성장시킨 다이아몬드의 표면형태이다. 고주파로 1시간 성장시킨 다이아몬드 입자를 시드(seed)로한 (b)RF-MW막의 결정입계가 마이크로파 만으로 성장시킨 (a)에 비하여 매우 작은 것을 알 수 있다.

3. 결 론

$13.56(\text{MHz})$ 의 유도형 고주파 플라즈마CVD장치로서 수소가스의 유량은 $60(\text{sccm})$, 반응관압력은 $1(\text{torr})$, 고주파전력은 $1,000(\text{W})$, 성장시간을 $1(\text{h})$ 로 하고, 메탄가스의 유량을 $0.3, 0.6, 1.2(\text{sccm})$ 으로 변화 시키고, $1/4(\mu\text{m})$ 의 다이아몬드페스트로 연마한 실리콘기판 위에 성장된 입자를 전자현미경과 Raman분광기로 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 가) 수소에 대한 메탄가스의 농도가 1[%]이하에서는 다이아몬드상 탄소입자가 형성되고, 2[%]이상에서는 흑연상 탄소가 함유된 비정질 탄소입자가 성장된다.
- 나) 반응관 압력을 $1(\text{torr})$ 정도로 낮게한 결과, 고압($25(\text{torr})$)에 비하여 막이 균일하게 되고, 입자성장율이 $0.8(\mu\text{m}/\text{h})$ 로서 2.2배나 증가되었다.
- 다) RF플라즈마로 다이아몬드의 시드를 만들고, MW플라즈마로 다이아몬드를 성장시키면, 결정입계가 매우 적은 다이아몬드막을 만들 수 있다.

(참 고 문 헌)

- [1] S. Matsumoto, "Chemical vapour deposition of RF glow discharge", J. Mater. Sci. Letters, No. 4, pp.600-602(1985)
- [2] 박상현, 이덕출, "고주파 플라즈마 CVD법에 의한 다이아몬드상 탄소박막의 합성", 대한전기학회, Vol. 39, No. 10, pp.1037-1043(1990)
- [3] 박상현, 장재덕, 최종규, 이취중, "고주파 플라즈마CVD법에 의한 Diamond 박막의 성장과 특성", 한국진공학회지, Vol.2, No.3, pp.346-354(1993)
- [4] 이상화, 이덕출, "RF 플라즈마CVD에 의한 $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-O}_2$ 혼합기체로부터 다이아몬드 박막의 합성", 대한전기학회, vol.47, No. 11, pp.1966-1971(1998)