

조밀한 다이아몬드 막의 합성

박상현*, 박재윤*, 구호근**
경남대학교 전기공학과*, 마산대학 방사선과**

Formation of dense diamond films

Sang-hyun Park*, Jae-yoon Park* and Koo Hyo-geun**
Kyung-nam University* and Masan College**

Abstract - To grow the diamond films by using RF-MW mix-process, at first, diamond seeds were deposited on silicon substrate by RF plasma CVD, and then a diamond layer grown by MW plasma CVD on the seeds. The grain-size of diamond films deposited by using RF-MW mix-process was smaller and denser than those of the MW plasma CVD process. The deposited diamond films were analyzed by scanning electron microscopy, X-ray diffractometer and Raman spectroscopy.

1. 서 론

내마모성 보호막으로서 화학기상합성법에 의한 다이아몬드 막의 코팅법에는 크게 대별하면 플라즈마 CVD법과 열전자를 이용한 CVD법이 있다. 플라즈마 CVD법에는 고주파플라즈마법과 마이크로플라즈마법이 있으며, 두 가지 모두 Matsumoto, Kamo 등 일본의 무기재료 연구소의 연구팀에 의하여 개발되었다. 고주파 플라즈마에 의한 다이아몬드의 합성장치에는 기판을 놓는 방법에 따라 수평형¹⁾과 수직형^{2,3)}으로 나눌 수 있다.

일반적으로 고주파플라즈마 법에는 13.56(MHz)의 주파수를 이용하며, 석영체의 반응관의 직경은 30(mm)이고, 수냉 동관의 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 있다¹⁾. 또한 저압력(0.15~1.0 torr)에서 고주파 플라즈마 CVD법으로 성장된 다이아몬드 막은 비다이아몬드상 탄소성분이 많이 함유되어있지만, 비교적 넓은 범위에서 균일하고, 성장되는 입자의 크기는 압력과 메탄의 농도, 성장시간에 따라 달라지지만, 마이크로파 플라즈마 CVD법으로 성장된 다이아몬드 막에 비하여 입자의 크기가 매우 작고, 밀도가 높은 것으로 알려져 있다.^{2,3,5)}

Toshiba Tungaloy Co.의 Kosuke Saijo 등은 WC(sintered tungsten carbide)기판에 마이크로파 플라즈마CVD법으로 다이아몬드 막을 성장시킬 때, 다이아몬드 막의 부착력을 증가시키기 위하여 WC기판을 산·수소 플라즈마로 탈탄처리하고, 다이아몬드 핵생성 밀도를 높이기 위하여 반응관 압력을 초기에는 60(torr)로 30분간 성장시키고, 2단계로 80(torr)로 2시간 성장시켰다⁴⁾.

본 연구에서는 기판 위에 성장되는 막의 균일성과 기판에 대한 부착력을 증가시키기 위한 연구의 일환으로 실리콘기판 위에 성장되는 다이아몬드막의 결정입자의 크기가 작고 조밀한 다이아몬드 막을 성장시키기 위하여 수소와 메탄가스로부터 실리콘기판 위에 고주파플라즈마법으로 다이아몬드 시드를 만들고, 마이크로파 플라즈마법으로 수소와 메탄 및 산소가스로부터 다이아몬드 시드를 다이아몬드 막으로 성장시키고, 성장된 다이아몬드 막의 특성을 조사하였다.

2. 본 론

2.1 실험장치 및 실험방법

실험에 사용한 13.56(MHz), 유도형 고주파 플라즈마 CVD장치와 2.45(GHz), 마이크로파 플라즈마 CVD장치의 개략도는 앞선 연구^{5,6)}의 장치와 각각 동일한 장치를 사용하였다.

실험에 사용한 가스는 6N의 수소, 5N의 산소, 3N의 메탄가스를 사용하였으며, 가스의 유량조절은 MFC(mass flow controller, Ueshima, 5850TR, 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 실리콘웨이퍼(100)면을 1/4(μm)의 다이아몬드 페이스트로 연마하여 사용하였다. 기판과 기판지지대는 별도의 가열장치를 사용하지 않고, 플라즈마와 유전자열에 의해서만 가열되었으며, 기판온도는 광고온계(spot thermometer TR-630, MINOLTA)로 측정하였다.

다이아몬드 시드는 앞에서 행한 연구에서 반응관 압력을 1.0(torr), 고주파전력을 1(KW), 수소유량을 60(sccm), 메탄유량을 각각 0.3, 0.6, 1.2, 1.8, 2.4(sccm)하여, 1/4(μm)의 다이아몬드 페이스트로 연마된 10×10(mm)의 실리콘기판 위에 13.56(MHz) 고주파플라즈마CVD법으로 1시간 성장시켰다⁵⁾. 다이아몬드 시드를 성장시킨 기판과 성장시키지 않은 기판을 각각 동일 조건으로 한 마이크로파 플라즈마CVD법으로 24시간 다이아몬드 막을 성장시켰다.

실리콘 기판 위에 성장된 입자들의 물성을 측정하기 위하여 주사전자현미경(SEM, ABT-32, Topcon, Japan)으로 입자의 형태를 관찰하였고, X-선 회절계(X'PERT, Philips)로 결정구조를 파악하였으며, 514.5(nm)의 아르곤 레이저를 사용하는 Raman Spectroscopy(System 2000, Renishaw)로 성장된 탄소막의 성분을 조사하였다.

2.2 실험결과 및 고찰

기상합성의 초기상태에서 실리콘 기판 위에 성장되는 다이아몬드 입자의 밀도 즉 다이아몬드 시드의 밀도를 증가시키고, 기판과 다이아몬드 입자들과의 부착력을 증가시키기 위하여, 마이크로파 플라즈마에 비하여 다이아몬드보다는 경질탄소막(Diamond Like Carbon, DLC)이 잘 성장되는 13.56(MHz) 고주파(RF)플라즈마CVD법으로 저압력에서 다이아몬드 시드를 만들고, 이들 시드로부터 결정성이 좋은 다이아몬드 막을 성장시키기 위하여 마이크로파(MW)플라즈마 CVD법으로 성장시켰다. 그림1은 RF플라즈마 CVD장치로 성장시킨 다이아몬드 시드를 반응관압력 40(torr), MW전력

750[w], 수소유량 60[sccm], 메탄유량 2.4[sccm], 산소유량 1.2[sccm], 기판온도 980~1,030(°C)로 한 MW플라즈마 CVD장치에서 24시간 성장시킨 다이아몬드막의 표면형태를 전자현미경으로 관찰한 것이다.

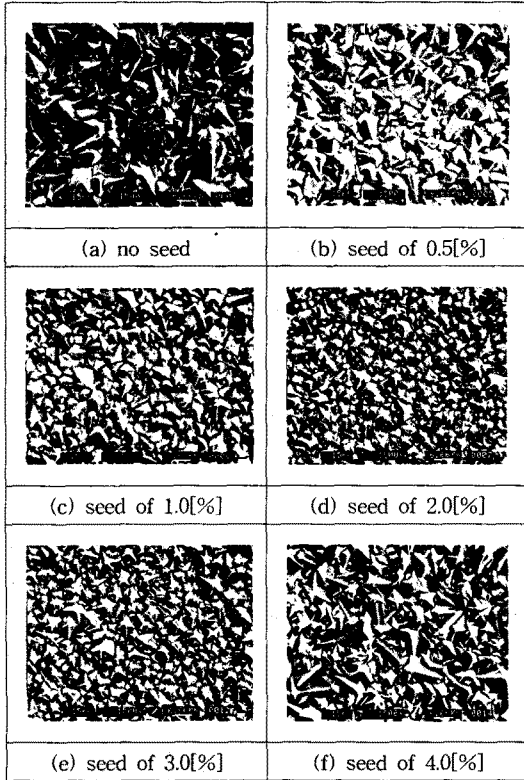


그림 1. 시드의 종류에 따른 다이아몬드 막의 표면형태

(a)는 RF플라즈마 CVD에 의한 다이아몬드 시드를 성장(전처리 공정)시키지 않고, MW플라즈마 CVD로만 성장시킨 다이아몬드막의 표면형태이고, (b)~(f)는 RF플라즈마 CVD로 다이아몬드의 시드를 성장시킨 후, MW플라즈마 CVD로 성장시킨 다이아몬드 막의 표면형태이다. 그림 1에서 보는바와 같이 고주파로 시드를 성장시킨 다이아몬드 막의 결정입자가 시드를 형성시키지 않은 다이아몬드 막에 비하여 매우 작아짐을 볼 수 있고, 2[%]의 시드를 사용한 (d)의 결정입자가 가장 작게 나타났다. 시드의 농도가 증가함에 따라 결정입자의 크기가 작아지다가 2[%]의 시드를 넘어서게 됨에 따라 결정입자의 크기가 다시 증가되었다. 실리콘 기판에 대한 다이아몬드 막의 부착력을 측정하지는 못하였지만, 결정입자의 크기가 작아진다는 것은 결정입자의 크기가 큰 것에 비하여 기판에 대한 다이아몬드 막의 부착력이 증가될 수 있을 것으로 생각된다.

그림 2는 RF플라즈마에 의한 시드를 형성한 다이아몬드 막의 단면(a)와 1[%]의 시드 위에 성장시킨 다이아몬드 막의 단면(b)를 나타낸 것이다. 단면의 두께를 성장시간으로 나눈 성장률은 약 1.1($\mu\text{m}/\text{h}$) 정도로 다이아몬드 시드의 유무에 관계없이 비슷한 것으로 나타났지만, 상세한 측정에서는 시드의 농도가 증가됨에 따라 성장률이 약간 감소하였으며, 2[%]의 시드에서는 성장률이 0.8($\mu\text{m}/\text{h}$)로 가장 많이 감소하였고, 시드의 농도가 더욱 증가함에 따라 성장률도 다시 증가하였다.

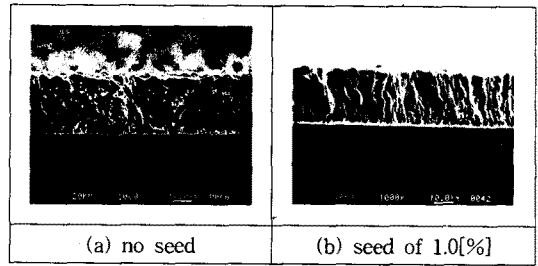


그림 2. 다이아몬드 막의 단면

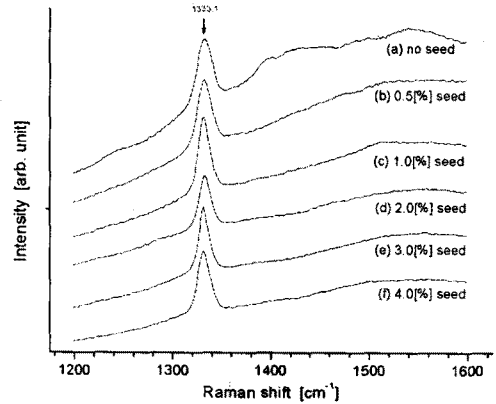


그림 3. 성장된 다이아몬드 막의 라만 스펙트라

그림 3은 실리콘 기판 위에 성장된 다이아몬드 막에 존재하는 다이아몬드 이외의 성분을 라만 분광기로 조사한 것이다. 시드에 관계없이 모두 1333.1(cm^{-1}) 부근에 감도가 비슷한 다이아몬드의 피크가 나타났으며, 1[%]의 시드인 (c)의 감도가 조금 높게 나타났다. 다이아몬드 시드를 사용하지 않고 성장시킨 다이아몬드 막(a)에는 1450(cm^{-1}) 부근과 1550(cm^{-1}) 부근에 중심을 둔 완만한 피크가 있는 것으로 보아, 이는 비정질 탄소성분과 흑연상 탄소성분이 함유되어 있는 것으로 보이지만, 다이아몬드 시드 위에 성장된 다이아몬드 막들(b~f)에서는 1450(cm^{-1}) 부근의 완만한 피크는 없어졌고, 1550(cm^{-1}) 부근에 중심을 둔 완만한 피크는 매우 작아졌다. 라만 시프트만을 평가한다면, 고주파 플라즈마법으로 시드를 형성하고, 마이크로파 플라즈마법으로 다이아몬드 막을 성장시키면, 마이크로파 플라즈마법으로만 성장시킨 다이아몬드 막에 비하여 보다 비다이아몬드상 탄소성분이 적게 함유된 다이아몬드 막을 성장시킬 수 있을 것으로 생각된다.

그림 4는 고주파 플라즈마법에 의한 시드 위에 성장된 다이아몬드 막(그림1)의 결정성과 격자면 간격을 조사하기 위하여 X-선회절도를 조사한 것이다. D(111), D(220), D(311), D(400) 및 D(331)의 피크가 나타났으며, 천연다이아몬드에 비하여, (111)면으로 많이 배향된 것으로 보인다. 이는 수소에 대한 메탄의 농도가 4[%]로 고통도이지만, 메탄에 대한 산소의 농도가 50[%]나 첨가되었기 때문에 산소를 첨가하지 않은 경우에 비하여 비다이아몬드상 탄소성분이 많이 에칭되기 때문에 수소에 대한 메탄의 농도가 매우 적은 경우에 성장된 다이아몬드 막과 동일한 효과를 나타내기 때문이다.⁶⁾

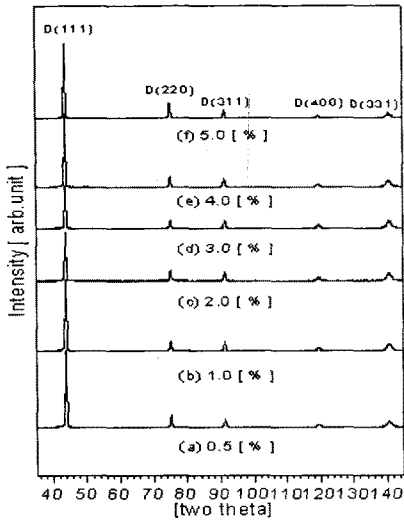


그림 6. 성장된 다이아몬드 막의 X-선 회절도

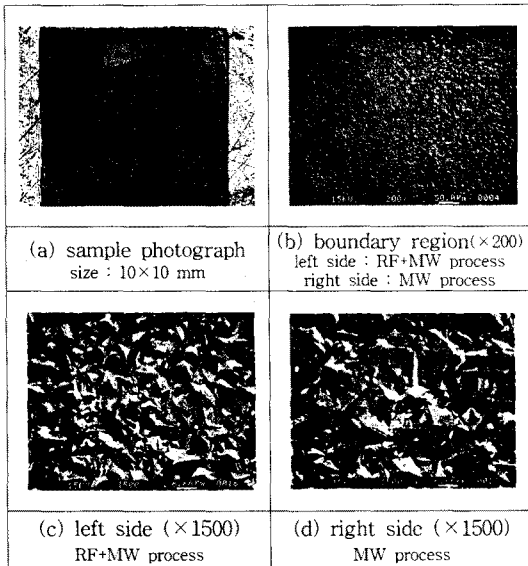


그림 7. 동일 기판 위에 성장된 다이아몬드 막

실험의 재현성을 보기 위하여 그림 7-(a)와 같이 다이아몬드 페스트로 연마한 10×10(mm)크기의 실리콘기판 위에 다이아몬드 페스트로 연마한 5×10(mm) 크기의 실리콘 웨이퍼로 기판표면을 마스크한 후 CH₄/H₂=1.2/60(sccm), 압력 1(torr), 고주파전력 1(KW)의 고주파플라즈마로 다이아몬드의 시드를 1시간 동안 성장시키고, 마스크를 제거한 후 CH₄/O₂/H₂=2.4/1.2/60(sccm), 압력 40(torr), 마이크로파 전력 750(W)로 12시간 성장시켰다.

그림 7-(a)는 실리콘기판 위에 성장된 다이아몬드 막을 CCD카메라로 찍은 것이며, 시료의 오른쪽이 마스크로 가려져서 다이아몬드 시드가 형성되지 못한 부분이고 마이크로파 플라즈마로만 다이아몬드 막이 성장된 부분이다. 왼쪽은 고주파플라즈마로 다이아몬드시드가 형성된 후, 마이크로파 플라즈마로 성장된 부분이다. 그림 7-(b)는 전자현미경으로 마스크를 한 경계부분을 관찰한 것이고, 그림 7-(b)와 (c)는 마스크를 한 부분과 하

지 않은 부분의 중앙부분을 관찰한 것이다. 그림 1과 마찬가지로 RF플라즈마 법으로 형성시킨 다이아몬드 시드 위에, MW플라즈마 법으로 성장시킨 경우가 시드 없이 성장시킨 경우보다 결정입자가 더욱 작은 조밀한 다이아몬드 막이 성장됨을 알 수 있다.

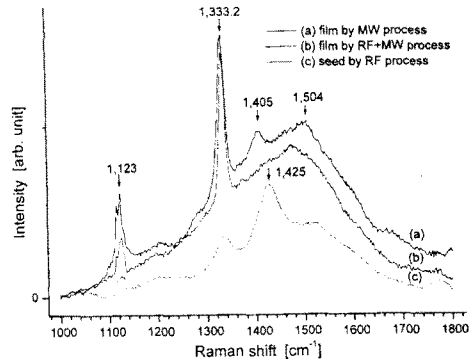


그림 8. 동일기판 위에 성장된 막의 Raman shift

그림 8에서 고주파플라즈마로 시드를 형성시키지 않은 (a)막막, 시드를 형성시킨 (b)막막, 그리고 고주파플라즈마에 의하여 마스크 위에 형성된 다이아몬드 시드의 라만 시프트를 나타낸 것이고, (a), (b), (c) 모두 1332 [cm⁻¹] 부근에 다이아몬드의 피크와 1,123[cm⁻¹] 부근에 다이아몬드전구체 또는 미결정다이아몬드로 추정되는 피크가 나타났으며, 1,400~1,1500[cm⁻¹] 부근에 비다이아몬드상 탄소성분의 완전한 피크가 있으며, 시드를 형성하고 다이아몬드를 성장시킨 (b)쪽이 (c)에 비하여 적지만, 비다이아몬드상 탄소성분이 조금 감소하는 것으로 나타났다.

3. 결 론

저기압 고주파플라즈마 CVD법으로 실리콘기판 위에 다이아몬드 시드를 만들고, 마이크로파 플라즈마 CVD법으로 성장시키면, 시드를 성장시키지 않고 마이크로파 플라즈마 CVD법으로만 성장시킨 다이아몬드 막에 비하여, 성장률은 약간 감소하지만, 결정성이 좋고 결정입자가 작은 조밀한 다이아몬드 막을 성장시킬 수 있고, 기판에 대한 다이아몬드 막의 부착력이 증가될 수 있을 것으로 추정한다.

(참 고 문 헌)

- [1] M. Kamo, "다이아몬드의 기상합성" 日本金屬學會會報 第6号, pp.483-492, 1989
- [2] 박상현, 이덕출, "고주파플라즈마 CVD법에 의한 다이아몬드상 탄소박막의 합성", 전기학회 논문지, 39~10~3, 1990
- [3] 박상현, 장재덕, 최종규, 이취중, "고주파 플라즈마 CVD법에 의한 Diamond 박막의 성장과 특성", 한국진공학회지, Vol.2, No.3, pp.346-354, 1993
- [4] K. Saijo, M. Yagi, K. Shibuki and S. Takatsu, "The Improvement of the Adhesion Strength of Diamond Film", Surface and Coatings Technology, 43/44, pp.30~40, 1990
- [5] 박상현, 박재운, 구효근, 김경환, "저압력에서의 다이아몬드 합성", 1999년도 대한전기학회 정기총회 및 추계학술대회 논문집,
- [6] 구효근, "MWPECVD법에 의한 H₂ - CH₄ - O₂ 계로부터의 Diamond합성", 경남대학교, 석사학위논문, 1994