

# 고주파플라즈마 CVD법에 의한 다이아몬드상 탄소박막의 합성

## Synthesis of Diamond-Like Carbon Films by R.F. Plasma CVD

朴 相 鉉\* · 李 德 出\*\*  
(Sang-Hyun Park · Deok-Chool Lee)

### 요 약

고주파플라즈마 CVD법으로 메탄과 수소의 혼합가스로 부터 실리콘기판위에 다이아몬드상 탄소박막을 합성하고, 합성된 박막의 성질을 주사형 전자현미경과 X-선회절장치 및 라만분광기로 조사하였다.

그 결과 메탄농도 10~1vol%, 반응압력 0.15~0.4torr, 고주파 전력 500W, 반응시간 5~20시간의 조건하에서 다이아몬드상 탄소박막이 합성되었고, 특히 메탄농도 1vol%, 반응압력 0.4torr에서 cubo-octahedral형태의 다이아몬드상 탄소입자들이 합성되었다.

**Abstract-** Diamond thin films were synthesized from the mixed gases of methane and hydrogen on silicon substrates by RF plasma chemical vapor deposition and deposited films were investigated by SEM, X-ray diffractometry and Raman spectroscopy. It is found that high quality diamond-like carbon films were successfully synthesized by PECVD under the deposition condition of 1-10 vol % of methane concentration, 0.15-0.4torr of reactor pressure, 500W of RF power, and 5-20hr of reaction time. Especially, cubo-octahedral diamond-like carbon particles were synthesized by employing 1.0 vol % of methane concentration and 0.4torr of the reactor pressure.

### 1. 서 론

다이아몬드는 가장 매력적인 보석일뿐만 아니라, 경도가 매우 높고, 전기적으로 높은 절연성을

가지고 있으며, 열전도율이 대단히 좋고, 적외선의 일부를 제외하고는 넓은 파장범위에서 광투과성이 우수하고, 화학적으로 안정하며, 불순물 도핑법으로 반도체가 될 수 있어, 기능성재료로서 많은 관심을 모으고 있다. 이러한 다이아몬드의 성질을 확대응용할 목적으로 1955년 Bundy등이 최초로 인공다이아몬드 합성에 성공하여 고온고압(HP-HT)법을 확립하였으며, Bridgeman의 예견에 따른 저압기상합성법은 1958년 Eversole이 성공한 이후 Angus팀과 Derjaguin팀에 의하여 많은

\*正 會 員 : 慶南大 工大 電氣工學科 副教授 · 工博  
\*\*正 會 員 : 仁荷大 工大 電氣工學科 教授 · 工博

接受日字 : 1989年 10月 6日

1次修正 : 1990年 8月 1日

2次修正 : 1990年 9月 6日

연구가 이루어졌다. 특히 1981년 Derjaguin팀의 연구결과가 발표된 이후 일본 무기재료연구소의 연구팀들에 의하여 비약적인 발전을 이룩하였다 [1.2]. 이미 절삭공구의 내마모피복, 태양전지의 반사방지막, 스피커진동판 및 반도체의 방열판 재료등의 제작에 이용되고 있는 [3.4] 다이아몬드 저압기상합성법은 여러연구기관에서 화학수송법 [5], 열필라멘트법 [6], EACVD법 [7], 반응성스파 트링법 [3], 레이저여기법 [3], 이온빔법 [3], 직류 플라즈마법 [3.8], 고주파플라즈마법 [9] 및 마이크로플라즈마법 [2] 등이 개발되어 있으나, 그중 고주파플라즈마법에 의한 다이아몬드 합성은 대부분 다이아몬드와는 명확히 다른 *i*-탄소(*i*-C), 또는 diamond-like carbon (DLC)이라 부르는 부정형 수소화탄소에 관한 연구였으며, 다이아몬드박막합성에 관해서는 1985년 일본무기재료연구소의 Matsumoto가 다이아몬드입자와 다결정막을 합성하였을 정도이다. 1985년 Matsumoto가 발표한 연구결과(“Chemical vapour deposition of diamond in RF glow discharge”)에서는 수평형반응관으로 고주파전력 0.7~1kW, 반응관압력 0.5~3kPa 및 기판온도 800~940°C의 조건에서 수소가스와 메탄가스(농도 : 1~0.2vol%)의 혼합가스로부터 다이아몬드박막을 합성하고, 전자회절과 전자현미경사진 및 박막의 경도를 조사하였다.

본 연구에서는 수직형 반응관을 제작하고, 고주파전력 500W, 반응관압력 0.15~0.4torr 및 기판온도 540~600°C의 조건에서 수소가스와 메탄가스(농도 : 10~1vol%)의 혼합가스로부터 다이아몬드상 탄소박막을 합성하고, X-선회절장치와 전자현미경 및 라만분광기를 이용하여 합성된 박막의 형태를 조사, 검토하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

13.56MHz 고주파전원장치는 수정발진자와 진공관 5763을 이용하여 발진하고 진공관 6146으로 전압증폭하여 출력관 4-400A로 C급 전력증폭하도록 제작하였으며, 이때양극전압 4.2KV, 출력임피던스 50Ω, 정격출력 600W로 하였다. 그림 1은 무전극 고주파플라즈마 CVD장치의 개략도를 나타낸 것이다. 석영반응관은 직경 50mm, 길이 500mm이며, 부하코일(working coil)은 6.4mm동관으로 외경을 75mm로하여 9회(9T)감아 길이75mm가 되도록 하고, 접지측으로부터 1회(1T)감은 부분에서 중간단자를 내었다. 반응관내에 석영관으로 만들어진 기판지대(25×25mm)를 설치하고,

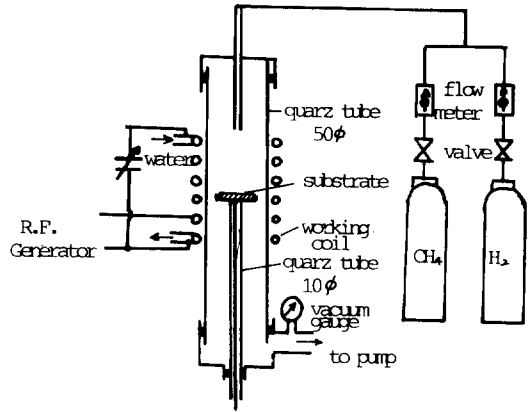


그림 1 실험장치 개략도.  
Fig. 1 Schematic illustration of the deposition apparatus.

기판의 온도는 CA열전대로 측정할 수 있게 하였다.

기판은 다이아몬드페이스트(1μm)로 연마한 후 아세톤으로 초음파세척하였다. 로타리펌프로서 1×10<sup>-2</sup>torr이하로 배기한 후 V<sub>1</sub>밸브를 열어 수소가스를 소정의 유량으로 조절하고, 고주파전원의 임피던스매칭과 부하코일의 가변콘덴스를 조절하여 반응관내 수소플라즈마를 생성시킨 후 V<sub>2</sub>밸브를 열어 메탄가스를 소정의 유량으로 조절한다. 이때 반응관내에 발생한 플라즈마에 의하여 기판을 가열하고 메탄가스를 분해시켜 기판위에 다이아몬드상 탄소박막을 합성하였으며, 실험조건은 표 1과 같다. 고주파전력은 500W로 고정하였으며, 기판의 온도는 열전대로 측정하였으나 반응중에는 열전대에 고주파가 유도되어 측정할 수 없으므로 반응을 종료한 직후 고주파전원을 차단하고, 기판지대의 온도를 측정하였기 때문에 실제의 온도는 표 1의 값보다 조금 높을 것으로 생각된다.

표 1 실험 조건  
Table 1 Experimental condition.

|                 |    |                                  |
|-----------------|----|----------------------------------|
| 기판              | 판  | p-Si(111), p-Si(100)             |
| 반응              | 가스 | H <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> |
| 관내              | 압력 | 0.15~0.4torr                     |
| CH <sub>4</sub> | 농도 | 1.0~10vol%                       |
| 기판              | 온도 | 540~600°C                        |
| 반응              | 시간 | 5~20hr                           |
| 인가              | 전력 | 500W                             |

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 실리콘기판의 표면처리에 의한 영향

CVD법에 의한 결정성장에서는 기판의 표면성질에 따라 핵생성밀도와 성장속도가 크게 달라지므로, 실리콘기판위에 다이아몬드를 성장시킬때에는 다이아몬드페이스트(diamond paste) 또는 SiC분말로 기판표면을 연마하는 것이 일반적이다[4, 10].

실리콘기판의 표면처리가 결정 성장에 미치는 영향을 조사하기 위하여, P형 실리콘웨이퍼[결정면(111)]의 연마면을 2등분 하여, 1 $\mu$ m 다이아몬드페이스트로 10분간 연마한 기판과 별도의 처리를 행하지 않은 기판을 준비하여 반응관내의 지지대에 함께 올려 놓고, 메탄농도 10vol%, 반응관압력 0.15torr, 고주파전력 500W로 5시간 플라즈마 합성한 박막의 표면형태를 SEM으로 관찰한 결과, 그림 2에 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 연마처리한 기판위에는 고밀도로 입자가 석출되어 막상(膜狀)을 이루고 있으나, 별도처리를 하지 않은 기판위에는 석출밀도가 적어 입자상(粒子狀)을 이루고 있다. grain크기는 무처리기판에서는 약 2 $\mu$ m정도이나 연마처리기판은 약 1.4 $\mu$ m정도가되며, 메탄농도를 변화시켜도 역시 무처리기판에 석출되는 입자의 grain크기는 연마처리기판에서 석

출된 박막보다 커졌다. 또한 무처리기판에 형성된 입자의 형태와 연마처리기판에 석출된 박막의 입자형태는 같았다. 이하의 모든 실험은 기판의 표면을 1 $\mu$ m다이아몬드페이스트로 10분간 연마하여 사용하였다.

#### 3.2 메탄농도의 의존성

무전극 고주파플라즈마 CVD장치로 다이아몬드 박막을 합성할 경우 CH<sub>4</sub>농도의 영향을 조사하기 위하여 고주파전력을 500W로 고정시키고, CH<sub>4</sub>농도를 10~1vol%로 변화시킬때 석출된 박막의 SEM사진을 그림 3에 나타낸다. 박막성장속도는 메탄농도가 10, 8, 5, 2vol%일때 각각 0.7, 0.4, 0.1, 0.07 $\mu$ m/hr로 되며, 메탄농도가 감소함에 따라 석출박막의 성장속도가 감소함을 알 수 있다. 고주파플라즈마 CVD법에 의하여 합성되는 다이아몬드박막의 성장율이 마이크로플라즈마 CVD법에 비하여 낮은것은 마이크로파가 고주파의 경우보다 플라즈마 중의 이온 및 래디칼의 밀도가 높고, 국부적으로 강력한 플라즈마를 발생시킬 수 있기 때문이라 생각된다. 그리고 본 연구에서 사용된 고주파전원의 용량이 크지않기 때문에 반응관압력을 높일 수 없고, 기판은 별도의 가열장치 없이 플라즈마로 부터 전달되는 에너지와 유도가 열에 의하여 가열되기 때문에 고주파전력이 작은 상태에서는 기판온도를 높일 수 없기 때문이라 생

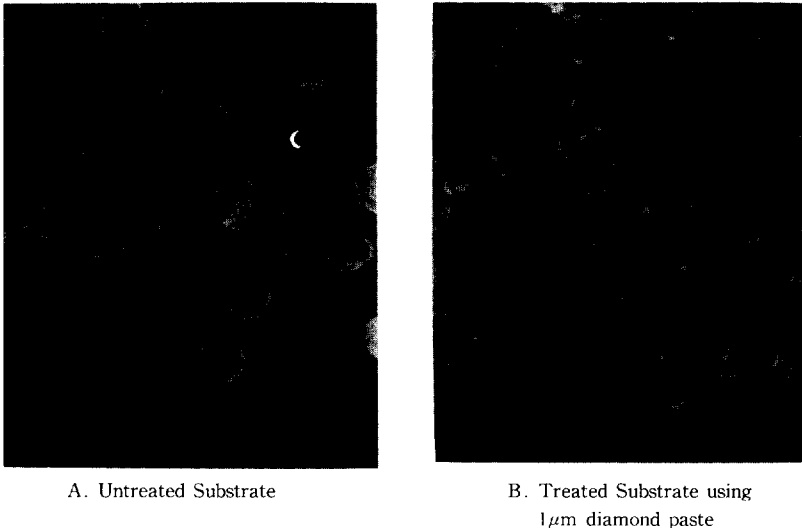


그림 2 기판표면처리 영향을 보여주는 석출된 박막의 SEM 사진

Fig. 2 SEM photographs of the deposited thin films which show the influence of the treated substrate surface.

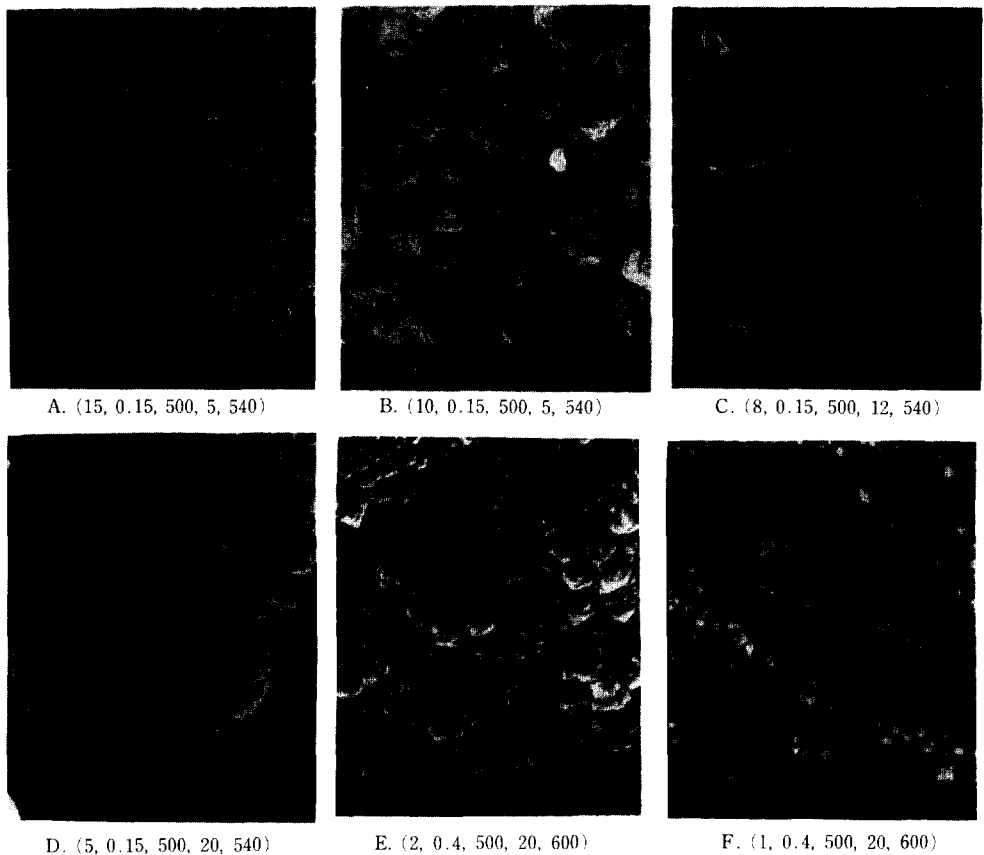


그림 3 CH<sub>4</sub> 농도의 영향을 나타내는 석출박막의 SEM 사진.

Fig. 3 SEM photographs of the deposited thin film which show the influence of the CH<sub>4</sub> concentration.

\*Condition (CH<sub>4</sub> concentration ; vol%, gas pressure ; torr, RF Power ; W, reaction time ; hr, Substrate temp : °C)

각할 수 있다. 그림 3의 F의 입자형태는 전형적인 다이아몬드구조인 cubo-octahedral 형태를 취하고 있으며, 그림 3의 D는 결정질입자를 비정질탄소가 덮고 있는 것으로 보인다.

의 피크가 분명하나 10vol%에서는 D(311)면이 거의 사라지고 D(111)면만이 발달하였으며, 2vol%에서는 표 2와 같이 D(111), D(220), D(311)면이 뚜렷하고 면간격과 피크강도가 천연다이아몬드와 거의 일치하므로, 본 실험에서 합성된 박막의 주

3.3 X-선 회절분석

실리콘기판위에 석출된 박막의 성분을 조사하기 위하여 X-선 회절장치(XRD)로 회절선을 조사한 결과는 그림 4와 같으며, 실리콘기판의 결정면이 석출박막에 미치는 영향을 조사하기 위하여 CH<sub>4</sub> 농도 2vol%, 고주파전력 500W, 반응관압력 0.4 torr, 반응시간 20시간으로 동시에 얻어진 박막의 X-선회절도(그림 4)로부터 계산된 면간격을 입방정다이아몬드( $a_0=3.5667A$ )인 ASTM 06-675와 비교한 결과를 표 2에 나타내었다.

메탄농도가 15vol%에서는 D(111)과 D(311)면

표 2 XRD로 계산한 면간격, Table 2 Interlayer spacings evaluated by XRD.

| ASTM 06-675 diamond |                  |        | Thin films deposited on silicon substrate |                  |                      |                  |
|---------------------|------------------|--------|---|------------------|----------------------|------------------|
|                     |                  |        | S <sub>1</sub> (111)                      |                  | S <sub>2</sub> (100) |                  |
| hkl                 | I/I <sub>1</sub> | d(A°)  | d(A°)                                     | I/I <sub>1</sub> | d(A°)                | I/I <sub>1</sub> |
| 111                 | 100              | 2.06   | 2.054                                     | 100              | 2.063                | 100              |
| 220                 | 25               | 1.261  | 1.257                                     | 25               | 1.259                | 39               |
| 311                 | 16               | 1.0754 | 1.079                                     | 21               | 1.079                | 23               |

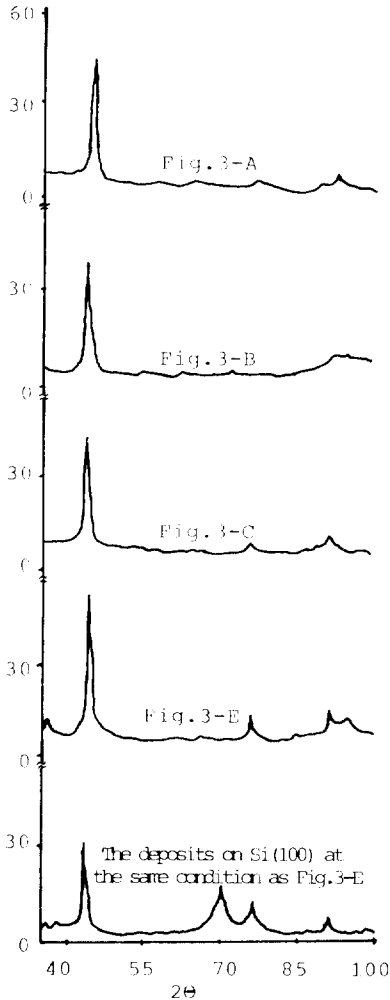


그림 4 실리콘기판에 석출된 박막의 X-선 회절도.  
 Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the thin films deposited on Si substrate.

성분은 다이아몬드가 분명하다고 지적할 수 있다. 실리콘기판 결정면의 영향은 그림 4에서 보는 바와 같이 결정면(100)기판에서는 결정면(111)기판에 비하여 D(111)피크는 줄어들고 D(220)피크가 상대적으로 커졌으며, (311)피크는 변화가 없었다. 또한 CH<sub>4</sub> 농도가 적거나, 무처리 실리콘기판을 사용하였을 때에는 소량의 S<sub>i</sub>C 결정과 미립흑연 및 비정질탄소등이 공존하는 것을 현상적으로 말할 수 있다. 이와같이 S<sub>i</sub>C 결정이 생성되는 것은 기판표면을 연마하더라도 CH<sub>4</sub> 농도가 낮은 조건에서는 핵성장속도가 낮기 때문에, 또한 기판면을 연마처리하지 않은 경우에는 CH<sub>4</sub> 농도에 관계없이

핵생성밀도가 낮기 때문에 기판온도로 인하여 활성화된 기판의 S<sub>i</sub> 원자와 플라즈마에너지를 받은 석영관의 활성화된 S<sub>i</sub>가 상대적으로 플라즈마의 영향을 많이 받게 되어 기상중 S<sub>i</sub> 원자의 증기압이 높아지기 때문에 S<sub>i</sub>C가 다이아몬드와 함께 석출되는 것으로 추정되며 S<sub>i</sub>C 석출현상은 여러 논문<sup>10,11,12)</sup>에서도 지적되고 있다.

### 3.4 Raman스펙트럼분석

일반적으로 탄소박막은 두가지 결정형태 즉, 삼중회전대칭(threefold coordination symmetry)을 가진 흑연과 사중회전대칭(forefold coordination symmetry)을 가진 다이아몬드로 나눌 수 있으며 이들 박막은 다시 결정과 비결정으로 나눌 수 있다.

따라서 탄소박막에는 무정형탄소, 무정형흑연, 결정질흑연, 무정형다이아몬드, 결정질다이아몬드로 나눌 수 있고, 플라즈마중합법에 의한 박막에는 수소가 잔류하여 원자구조에 관여하기 때문에 플라즈마 CVD탄소박막에는 이들 성분이 혼재한 복합물질이 되기 쉽다.

에탄농도 2vol%, 반응관압력 0.4torr, 고주파전력 500W로 실리콘결정면(111)기판위에 20시간 합성한 박막의 라만스펙트럼을 그림 5에 나타내었다. 천연다이아몬드의 라만선인 1332.5cm<sup>-1</sup>와 일치하는 1333cm<sup>-1</sup> 피크의 외에, 1575cm<sup>-1</sup>의 피크는 결정질흑연, 1620cm<sup>-1</sup>의 피크는 무정형탄소를 나타낸다고 생각된다. 시료가 미결정 또는 disorder 이면 라만 shift가 낮은 쪽으로 이동하며, strain을

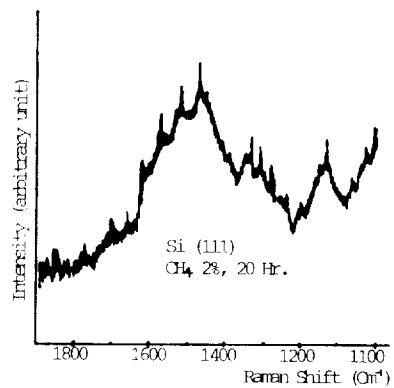


그림 5 S<sub>i</sub>기판위에 합성된 다이아몬드상 탄소박막의 라만 스펙트럼.

Fig. 5 Raman spectrum of diamond-like carbon film deposited on Si substrate

받으면 높은쪽으로 이동하므로<sup>13,14)</sup> 1355cm<sup>-1</sup>의 피크는 미결정흑연, 1310cm<sup>-1</sup>의 피크는 미결정다이아몬드, 1138cm<sup>-1</sup>부근의 완만한 피크는 다이아몬드전구체(precursor structure), 그리고 1500cm<sup>-1</sup>부근의 피크는 carbon-rich SiC:H alloy 및 1700cm<sup>-1</sup>부근의 작은 피크는 SiC라 추정할 수 있다.

보고된 마이크로파플라즈마 CVD법이나 열플라즈마 CVD법에 비하여 유도형고주파플라즈마 CVD법에 의한 다이아몬드박막의 결정성과 질이 좋지 않은 것은 기관가열이 고주파전력에 의존하므로 기관온도를 조절할 수 없고, 고주파전원의 용량제한으로 인하여 기관온도를 상승시킬 수 없기 때문에 합성된 박막에 존재하는 흑연상 탄소와 무정형탄소 및 수소화탄소를 효과적으로 에칭시키지 못하는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 고주파플라즈마 CVD법으로 질 좋은 다이아몬드박막을 합성하기 위해서는 O<sub>2</sub>나 H<sub>2</sub>O를 원료가스인 CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>에 흡입하는 방법 또는 보조가열을 이용하여 기관의 온도를 올리는 방법을 생각할 수 있으나, 우선 고주파전원의 용량을 증가시키는 것이 중요하다고 생각되어 진다.

#### 4. 결 론

무전극고주파플라즈마 CVD장치를 설계·제작하고, 수소와 메탄의 혼합가스로부터 실리콘기관위에 다이아몬드상 탄소박막을 합성하고, SEM, XRD 및 Raman 스펙트럼을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 다이아몬드상 탄소박막을 형성시킬 때에는 기관을 다이아몬드페스트로 연마처리하면 박막성장속도가 매우 증가한다.
- (2) 메탄농도 10~1vol%, 반응관압력 0.15~0.4torr, 고주파전력 500W에서 다이아몬드상 탄소박막이 합성되며, 메탄농도 1vol%, 반응관압력 0.4torr, 고주파전력 500W에서는 cubo-octahedral형의 다이아몬드상 탄소박막이 합성되었다.
- (3) 다이아몬드상 탄소박막의 성장속도와 질을 높이기 위해서는 고주파전원의 용량이 커야 한다.

#### 참 고 문 헌

- [1] R. Messter, A.R. Badzian, P. Bachmann and R. Roy, "From diamond-like carbon to diamond coatings", Thin Solid Films, 153, pp. 1~9, 1987.
- [2] K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawata and T. Horiushi, "Synthesis of diamond by use of microwave plasma chemical vapor deposition morphology and growth of diamond films", Phys. Rev. B. Vol. 38, No. 6, pp. 4067~4084, 1988.
- [3] N. Kikuchi, T. Komatsu and H. Yamashita, "Properties of CVD Diamond Films", 日本第1回ダイヤモンドシンポジウム, 講演要旨集, pp. 3, 1986.
- [4] C.F. Chen, Y.C. Hunang and S. Hosomi, "Synthesis of diamond thin films on Si substrate by microwave-plasma CVD" 金屬表面技術, Vol. 39, No. 8, pp. 16~21, 1988.
- [5] B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov and B.V. Derjaguin, "Vapor growth of diamond and other surface". J. Cry. Growth, Vol. 52, pp. 219~226, 1981.
- [6] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka, "Growth of diamond particles from methan-hydrogen gas", J. Mat. Sci., Vol. 17, pp. 3106~3112, 1982.
- [7] A. Sawabe and Inuzuka, "Growth of diamond thin films by electron assisted chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett., Vol. 46 (2), pp. 146~147, 1985.
- [8] K. Suzuki, A. Sawabe, H. Yasuda and T. Inuzuka, "Growth of diamond thin films by dc plasma chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett., Vol. 50, No. 12, pp. 728~729, 1987.
- [9] S. Matsumoto, "Chemical vapour deposition of diamond in RF glow discharge", J. Mat. Sci. Lett., Vol. 4, pp. 600~602, (1985).
- [10] Y. Mitsuda, Y. Kojima, T. Yoshida and K. Akashi, "The growth of diamond in microwave plasma under low pressure", J. Mat. Sci. 22, pp. 1157~1562, 1987.
- [11] Y. Shigemi, K. Hisayuki and K. Tadamas, "Some early view on the growth of diamond films by plasma CVD deposition", 日本第1回ダイヤモンドシンポジウム, 講演要旨集, pp. 71~72, 1987.
- [12] A. Sawabe and T. Inuzuka, "Growth of diamond thin films by EACVD and their characterization", Thin Solid Films, Vol. 137,

- pp. 89~99, 1986.
- [13] R.O. Dillon, J.A. Woollam and V. Katkanant, "Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited annealed carbon films", *Phys. Rev.*, Vol. 29, No. 6, pp. 3482, 1984.
- [14] R.J. Nemanich, J.T. Glass, G. Lucovsky and R.E. Shroder, "Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamond and diamond-like thin films", *J. Vac. Sci. Tech.*, A6. 3 pp. 1783, 1988.