

마이크로파 플라즈마 CVD 방법으로 Si, Inconel 600 및 Steel 모재위에 증착된 다이아몬드 박막의 증착특성

김현호, 김홍희*, 이원중

한국과학기술원 재료공학과

*한국원자력연구소 표면개질기술개발그룹

The deposition characteristics of the diamond films deposited on Si, Inconel 600 and steel by microwave plasma CVD method

H. H. Kim, W. W. Kim*, and W. J. Lee

Dept. of Materials Science and Engineering, KAIST, Taejeon, 305-701, Korea

*Surface Modification Group, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon, 305-345, Korea

Abstract

The deposition characteristics of diamond films were investigated for three different substrates: Si, Inconel 600 and steel. Diamond films were prepared by microwave plasma CVD method using CH_4 , H_2 and O_2 as reaction gases. The deposited films were analyzed with SEM, Raman spectroscopy and ellipsometer. For Si substrate, diamond films were successfully obtained for most of the deposition conditions used in this study. As the CH_4 flow rate decreased and the O_2 flow rate increased, the quality of the film was improved due to the reduced non-diamond phase in the film. For Inconel 600 substrate, the surface pretreatment with diamond powders was required to deposit a continuous diamond film. The films deposited at temperatures of 600°C and 700°C had mainly diamond phase, but they were peeled off locally due to the difference in the thermal expansion coefficient between the substrate and the deposited films. The films deposited at 500°C and 850°C had only the graphitic carbon phase. For steel substrate, all of the films deposited had only the graphitic carbon phase. We speculated that the formation of diamond nuclei on the steel substrate was inhibited due to the diffusion of carbon atoms into the steel substrate which has a large amount of carbon solubility.

1. 서 론

다이아몬드는 지구상에 존재하는 어떠한 재료보다도 우수한 특성들을 동시에 지니고 있는 특출한 재료이다. 높은 경도와 낮은 마찰계수를 가지고 있

어 내마모 재료, 절삭용 재료로 현재 이용되고 있고, 현존 물질 중 가장 높은 열전도도 특성을 지니고 있어 과도한 열발생으로 지장을 받는 고집적 전자 소자의 heat sink로써 이용 가능하며, 가시광선 영역에서 적외선 영역에 이르는 넓은 광투과성을

갖으므로 광학재료로의 응용이 기대되고 있다. 또한 불순물 첨가(doping)에 의한 반도체와 높은 hole이동도, 높은 전기저항성의 특성을 활용한 고온 전자 소자로의 응용 연구도 활발히 진행되고 있다. 현재 다이아몬드 박막의 증착은 마이크로파 플라즈마를 이용하는 방법과 열필라멘트(hot filament)로 반응가스를 분해하는 방법이 가장 많이 이용되고 있다. 그 밖에 RF플라즈마¹⁾, 아크²⁻³⁾, 마그네토 마이크로파 플라즈마⁴⁾ 그리고 ECR(electron cyclotron resonance) 플라즈마⁵⁻⁶⁾를 이용하는 방법 등도 연구되고 있다.

다이아몬드 박막은 모재의 종류에 따라 증착양상이 다르게 나타나는 모재 의존성을 지닌다. 일반적으로 다이아몬드 박막은 Si, W, Mo 등의 모재에는 잘 입혀지는 것으로 알려져 있으나, 이들 모재들 위에 증착된 다이아몬드도 막질이나 표면형상 등이 동일하지 않다. 그러므로, 다이아몬드 박막을 여러 분야에 응용하기 위해서는 모재에 따른 증착 연구가 선행되어야 한다. 본 연구에서는 내식성 및 내화확성이 요구되는 응용분야에 많이 쓰이고 있는 Inconel 600과 내부식성이 취약하며 표면 산화막이 쉽게 생성되는 steel 모재 위에 마이크로파 플라즈마를 이용한 다이아몬드 박막의 증착특성을 연구하였으며, 이를 실리콘 모재의 경우와 비교하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 시편으로는 p형 (111) Si와 Inconel 600, ASME SA-508 steel(이하 steel로 칭함)을 사용하였다. Inconel 600과 steel 모재의 화학적 조성은 Table 1에 나타내었다. Inconel 600과 steel 모재는 증착할 표면을 0.3 μ m 크기의 알루미나 분말로 연마한 후 다이아몬드 분말과 함께 아세톤 용액내에 넣고, 이 용액이 담겨있는 비이커를 초음파 세척기에 넣고 30분간 초음파 처리를 하는 전처리를 행하였다. 이때 사용한 다이아몬드 분말은 General Electric사에서 제조한 22~36 μ m 크

기의 분말이었다. 준비된 모재들은 알콜에 담가 30분간 2회 초음파처리하여 표면을 세정한 후 반응 chamber에 장입하여 다이아몬드 박막 증착 실험을 행하였다.

마이크로파 플라즈마를 이용한 다이아몬드 박막의 증착에 이용된 장비의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 본 실험에서 이용한 장비는 마이크로파 발생부, 반응 chamber부, 가스공급부, pumping부로 이루어져 있다. 시편은 유도가열방식으로 가열된 흑연지지판 위에 얹어 놓음으로써 가열시켰는데 1200 $^{\circ}$ C까지 가열할 수 있도록 제작되었다. 온도는 흑연 시편 지지판 아래쪽에서 K형의 열전대로 측정하였다. Pyrometer로 측정한 시편지지 판의 표면온도는 열전대로 측정한 온도보다 약 50 $^{\circ}$ C 가량 높은 것으로 나타났다. 본 논문에서는 증착온도를

Table 1. Compositions of Inconel 600 and ASME SA steel used in this study.

| Inconel 600(wt%) | | | | | |
|------------------|-----|------|------|-----|-----|
| Ni | Fe | Cr | C | Mn | Si |
| 74.85 | 8.0 | 15.5 | 0.15 | 1.0 | 0.5 |

| Steel(wt%) | | | | | |
|------------|------|------|------|-----|------|
| Fe | Mn | Ni | Mo | Cr | C |
| 96.69 | 1.48 | 0.91 | 0.54 | 0.2 | 0.18 |

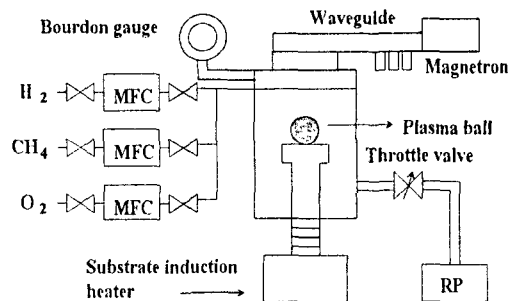


Fig. 1. Schematic diagram of microwave plasma CVD apparatus.

열전대로 측정된 값으로 나타내었다. Magnetron 으로 발생시킨 2.45GHz의 마이크로파는 도파관을 통하여 전파되고, 세계의 stub tuner들을 이용하여 matching 하였다. Chamber내의 압력은 pirani gauge와 Bourdon gauge를 이용하여 측정하였고, 고순도의 CH₄, H₂, O₂가스를 반응가스로 이용하였다. Table 2에 증착조건을 나타내었다.

Table 2. Deposition Conditions of diamond film.

| | | |
|---------------------------|----------------------------|---------|
| Substrate | Si Inconel 600 Steel | |
| Microwave Power(W) | 1300 | |
| Substrate Temperature(°C) | 500~950 | |
| Deposition Pressure(Torr) | 40 | |
| Deposition Time(Hour) | 1.5~14 | |
| Gas Flow Rate(sccm) | H ₂ | 188~199 |
| | CH ₄ | 1~10 |
| | O ₂ | 0~3 |

증착된 다이아몬드 박막의 표면 형상과 두께는 주사전자현미경(SEM)으로 조사하였다. 다이아몬드 박막의 성분을 분석하기 위한 라만(Raman) 분석은 Jobin Yvon model(laser 부분은 Coherent Innova 70model, detector 부분은 Hamamastu S943-02 model)의 장치로 1200~1700cm⁻¹ 범위에서 행하였다. 이때 분석시 사용한 laser의 파장은 514.5nm이었고, 출력은 180mW였다. 다이아몬드 박막의 굴절율은 Rudolph사의 AutoEL^R-II model의 ellipsometer를 이용하여 측정하였고 이때의 레이저의 파장은 632.8nm로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 실리콘 모재위의 다이아몬드 박막 증착

증착 온도 850°C, 마이크로파의 출력 1300W의 실험조건에서 총 가스 공급량 200sccm중 H₂에 대한 CH₄의 농도를 0.5, 1, 2, 3%로 변화시키면서

다이아몬드 박막의 증착 특성을 고찰하였다. CH₄의 양이 0.5에서 3%로 증가할 때 증착 속도는 0.16 μm/hour에서 0.77 μm/hour로 증가하는데 이는 플라즈마 내에 탄소를 포함한 라디칼(radical)의 양이 많아지기 때문이다. 증착된 다이아몬드 박막의 라만 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었는데, CH₄의 양이 증가할수록 1530cm⁻¹ 부근에서 나타나는 비다이아몬드(non-diamond)성분이 점점 증가함을 알 수 있다. 이는 수소의 역할이 흑연상을 제거하는 것이라는 사실과 연관된다. 즉, CH₄의 양이 많아져서 박막의 증착속도가 증가됨에 따라 수소에 의한 비다이아몬드상의 제거 효율이 상대적으로 떨어지므로 막질이 저하되고 있다고 볼 수 있다. 또, 굴절율은 CH₄양이 3%에서 0.5%로 감소할 때 2.72에서 2.46으로 변화하여 bulk 다이아몬드의 값인 2.42에 가까워짐을 알 수 있다. 굴절율이 bulk다이아몬드의 고유값보다 크게 나오는 이유는 비다이아몬드상에 의한 영향이라고 생각되어진다. Fig. 3은 CH₄의 농도에 따른 다이아몬드 박

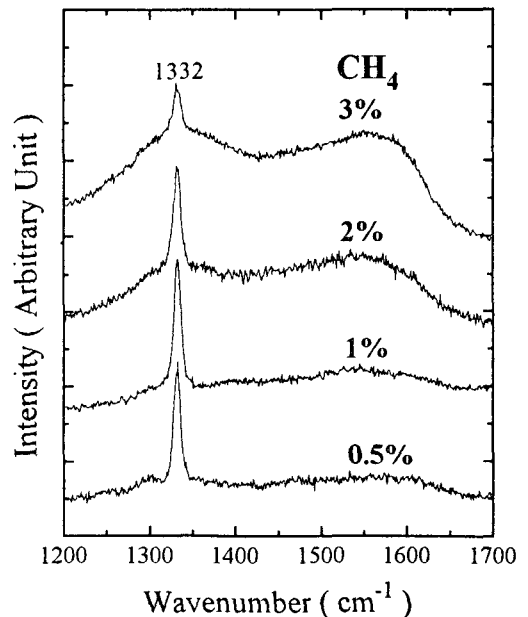


Fig. 2. Raman spectra of the diamond films deposited on Si at different CH₄/H₂ input gas ratios.

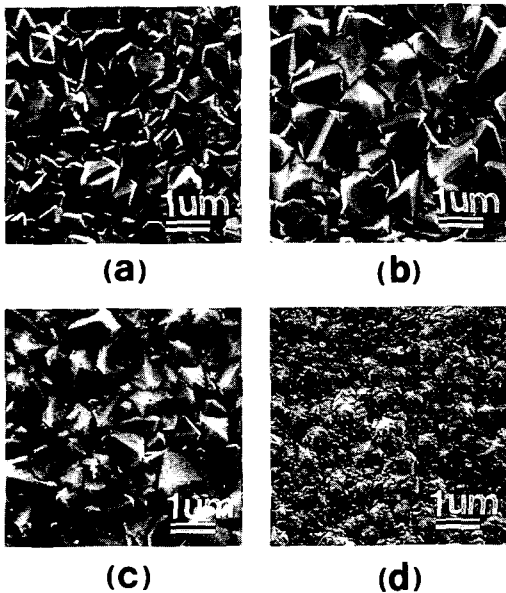


Fig. 3. Surface morphologies of the diamond films deposited on Si at different CH_4/H_2 input gas ratios :

- (a) 0.5%, (b) 1%,
(c) 2%, (d) 3%.

막의 표면 형상을 SEM으로 관찰한 것이다. CH_4 의 양이 2% 이하인 경우는 각진 다이아몬드 결정면(facet)이 보이나 CH_4 농도가 3%가 되면 양배추 형태의 표면형상을 나타낸다. CH_4 의 증가에 따라 비다이아몬드상이 많이 생성되어 있음을 보여주는 라만 분석 결과와 비교하였을 때, 양배추형태의 표면형상은 비다이아몬드상의 증가와 연관되어 있음을 알 수 있다.

O_2 양에 따른 다이아몬드 박막의 증착 특성을 고찰하기 위하여 증착 온도는 850°C , H_2 의 양은 184sccm CH_4 의 양은 4sccm 으로 고정시키고, O_2 의 주입량을 $0\sim 3\text{sccm}$ 으로 변화시켜 증착실험을 행하였다. O_2 양이 0에서 3sccm 으로 증가함에 따라 증착 속도가 $0.6\mu\text{m}/\text{hour}$ 에서 $0.1\mu\text{m}/\text{hour}$ 로 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 O_2 가 결합력이 약한 비다이아몬드상의 탄소를 CHO , CO 등의 가스

생성물로서 제거시키는 선별식각 작용을 하기 때문인 것으로 생각되어진다. 다이아몬드 박막의 라만 분석 결과 (Fig. 4) O_2 의 양이 증가할수록 박막내 비다이아몬드 성분이 감소함을 알 수 있었다. 또한, 굴절율도 O_2 양이 0에서 3sccm 으로 증가할 때 2.67에서 2.49로 변하여 bulk다이아몬드의 값인 2.42에 가까워짐을 알 수 있다. O_2 양의 변화에 따른 표면형상에는 큰 차이가 없었다.

$\text{H}_2 : \text{CH}_4 : \text{O}_2$ 를 $97 : 2 : 1$ 로 고정시키고 온도를 650°C 에서 950°C 까지 변화시켜서 기판온도에 따른 증착 특성을 고찰하였다. 온도가 650°C 에서 950°C 로 증가할 때 증착 속도는 $0.17\mu\text{m}/\text{hour}$ 에서 $0.33\mu\text{m}/\text{hour}$ 으로 완전히 증가하였으며, 굴절율은 2.58에서 2.65로 변화하여 온도변화에 그리 민감하지 않았다. Fig. 5의 라만 분석에서 볼 수 있듯이 모든 증착 온도에서 비다이아몬드상이 거의 없는 다이아몬드 박막이 얻어졌음을 알 수 있었다. 온도에 따른 표면형상에는 거의 변화가 없었다.

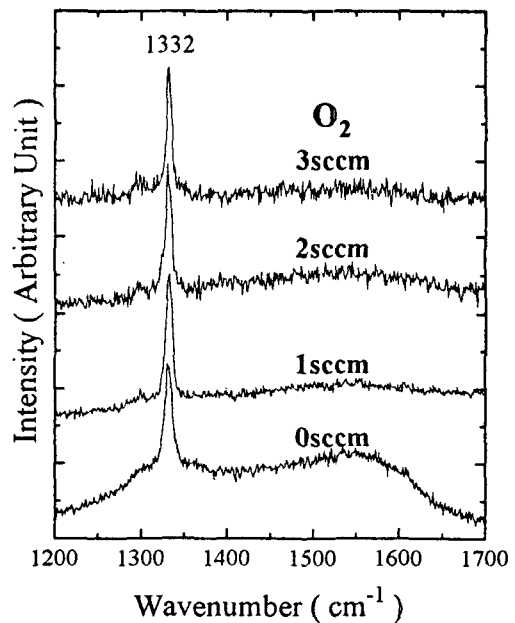


Fig. 4. Raman spectra of the diamond films deposited on Si at different O_2 flow rates.

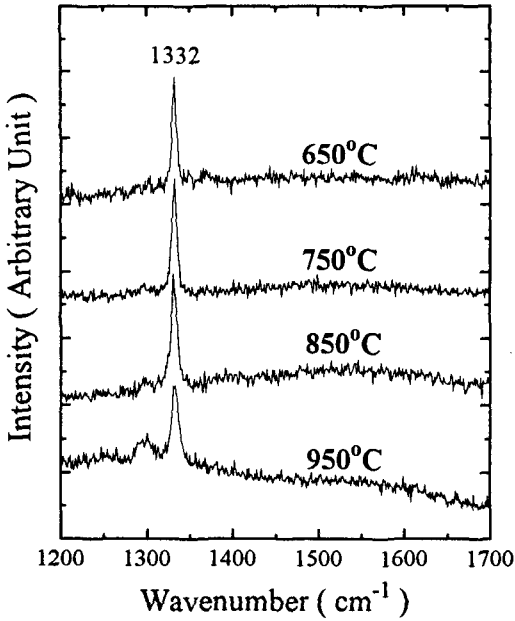


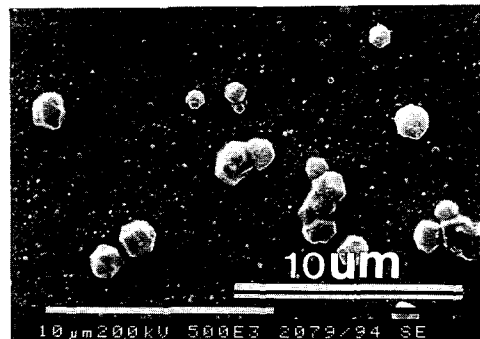
Fig. 5. Raman spectra of the diamond films deposited on Si at different temperatures.

3. 2. Inconel 600과 steel 모재위의 다이아몬드 막의 증착

일반적으로 실리콘 모재를 다이아몬드 분말로 전처리하지 않으면, 다이아몬드의 핵생성 밀도가 급격히 감소하는 것으로 알려져 있다. 이러한 사실이 Inconel 600을 모재로 사용한 경우에도 적용이 되는지를 알아보기 위하여 전처리한 시편과 전처리를 하지않은 시편에서의 다이아몬드 박막의 증착 양상을 알아보았다. Fig. 6은 H₂:CH₄:O₂가 97:2:1, 증착온도 700°C의 증착 조건에서 Inconel 600위에 증착한 다이아몬드 박막의 SEM 사진을 나타내고 있다. 다이아몬드 분말로 전처리를 한 시편의 경우 다이아몬드가 박막의 형태로 나타나나, 전처리를 하지 않은 시편은 다이아몬드 핵생성이 극부적으로만 이루어지고 있음을 알 수 있다. Fig. 7은 동일한 시편을 라만 분석한 결과이다. 전처리를 한 시편은 1332cm⁻¹에서 비교적 sharp한 다이아몬드 peak을 나타내어 다이아몬드 박막이 얻어졌음을 알 수 있다. 그러나, 전처리를 하지않은 시편은



(a)



(b)

Fig. 6. Surface morphologies of the diamond films deposited at 700°C on Inconel 600 :
(a) pretreated with diamond powder
(b) without pretreatment.

1351cm⁻¹와 1580cm⁻¹에서 주된 peak이 나타나는 것으로 보아 다이아몬드 결정이 성장하지 않은 부분은 흑연상의 탄소막이 형성되었음을 알 수 있다.

다이아몬드 분말로 전처리를 하였을 경우 핵생성 밀도가 증가하는 사실에 대한 이유로는 잔류 다이아몬드에 의한 핵생성 site 증가가 일반적으로 제안되어 있다. 본 연구에서 사용한 Inconel 600모재의 경우에 전처리 후의 다이아몬드의 잔류 여부는 SEM(×80,000)을 이용하여 확인할 수 없었으나, Sumio Iijima등의 TEM연구⁷⁾에 의하면 전처리 후 Si모재에 nanometer크기의 잔류 다이아몬드가 존재하여 핵생성에 기여한다고 보고 되었다. 이를 근거로 하였을 때 본 실험에서도 전처리후 Inconel

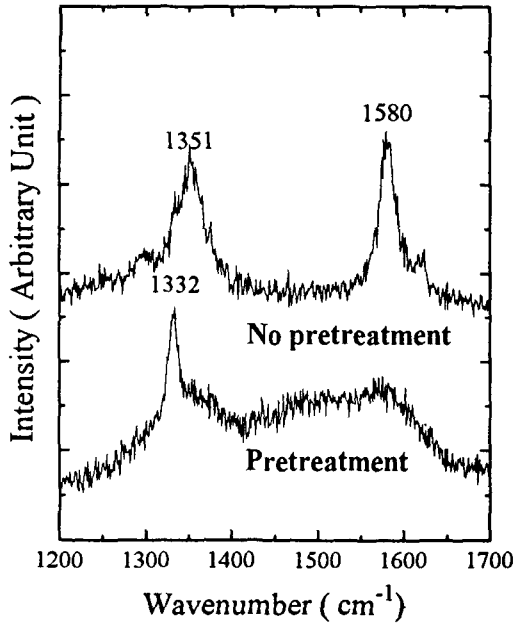


Fig. 7. Raman spectra of the diamond films deposited at 700°C on Inconel 600 with and without pretreatment.

600의 표면에 아주 작은 잔류 다이아몬드가 seed로 작용하여 핵생성 밀도가 증가된다고 생각되어진다.

Fig. 8에 각기 다른 온도에서 Inconel 600위에 증착된 다이아몬드 박막의 표면 형상을 나타내었다. 증착 온도가 600°C와 700°C에서 증착된 박막의 경우는 다이아몬드 특유의 facet을 보여주고 있다. 그러나, 500°C에서 증착된 시편과 850°C에서 증착된 시편의 경우는 형상으로 보아 흑연상 또는 비정질의 탄소박막이 증착된 것으로 생각된다. 각 박막의 상을 확인하기 위하여 행한 라만 분석 결과를 Fig. 9에 나타냈다. SEM 사진에서 다이아몬드 박막의 형상을 나타내었던 600°C와 700°C에서 증착된 박막의 경우 1332cm⁻¹의 위치에 비교적 날카로운 다이아몬드 peak을 나타내었다. 또 700°C에서 증착된 다이아몬드 박막이 600°C에서 증착된 다이아몬드 박막보다 비다이아몬드 성분을 적게 함유하고 있음을 보여주었다. 그러나, 500°C와 850

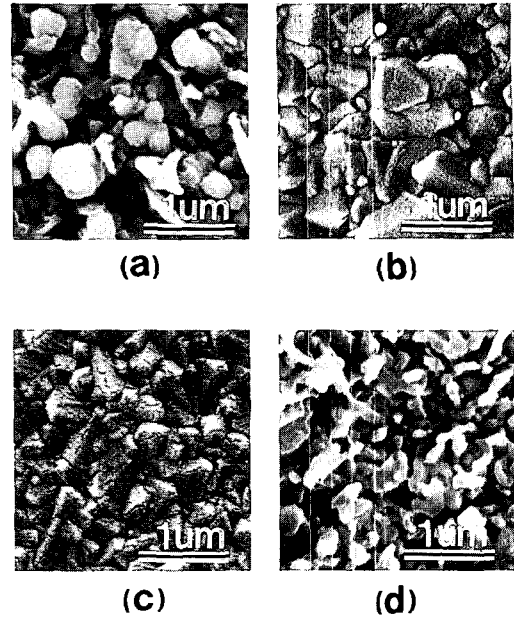


Fig. 8. Surface morphologies of the diamond films deposited on Inconel 600 at different temperatures : (a) 500°C, (b) 600°C (c) 700°C and (d) 850°C. H₂ : CH₄ : O₂ ratio was 97 : 2 : 1 for (a), (b) and (c), and 98.5 : 0.5 : 1 for (d).

°C에서 증착된 박막은 1359cm⁻¹와 1580cm⁻¹의 peak이 나타나는 것으로 보아 흑연상 탄소로 판단된다. 이와같이 흑연상 탄소막이 증착된 이유는 기판 온도 500°C에서는 다이아몬드 박막이 증착되기에 충분한 활성화 에너지가 공급되지 못하였고, 850°C에서는 탄소가 Inconel 600모재 속으로 확산되고 모재와 반응하여 다이아몬드의 핵생성이 불가능했기 때문인 것으로 생각된다. 위의 결과로부터 600~700°C로 기판 온도가 유지되어야 다이아몬드 박막을 Inconel 600위에 증착할 수 있음을 알 수 있었다. 그러나, Inconel 600위에 증착된 다이아몬드 박막은 모재와의 열팽창계수의 차이에 의하여 냉각과정에서 균열 및 박리 현상이 발생하는 것으로 확인되었다. 대표적으로 Fig. 10에 700°C에서 증착된 다이아몬드 박막을 저배율로 찍은 SEM 사진을 나타내었는데 다이아몬드 박막이

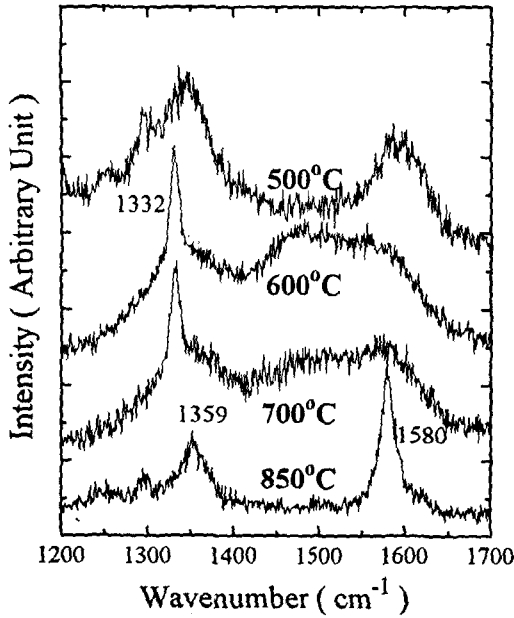


Fig. 9. Raman spectra of diamond films deposited on Inconel 600 at different temperatures.

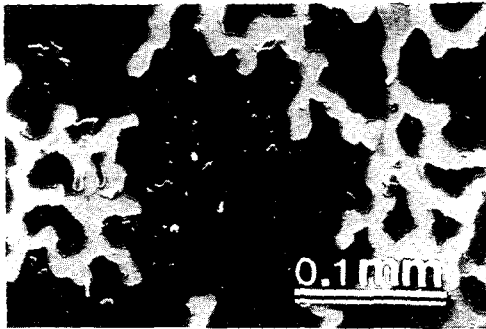


Fig. 10. SEM micrograph in low magnification showing the cracking of the diamond film on Inconel 600 after cooling from the high deposition temperature of 700°C.

Inconel 600 기재로부터 군데군데 떨어져 나가고 있는 것이 보이고 있다.

Steel을 기재로 사용한 경우 증착층의 표면형상은 실험을 행한 모든 조건에서 유사하게 얻어졌으며, 어느 경우에도 다이아몬드 특유의 결정 모양이 얻어지지 않았다. 대표적으로 Fig. 11에 $H_2 : CH_4$

: O_2 가 97:2:1, 기판 온도 700°C의 증착 조건에서 증착된 박막의 표면 형상을 나타내었다. Steel 위에 증착된 박막은 접착력이 상당히 나빴으며, 실리콘이나 Inconel 600위에 증착된 다이아몬드 박막과는 달리 검은 회색이었다. Fig. 12에 온도 변화에 따른 라만 분석 결과를 나타내었는데, Inconel

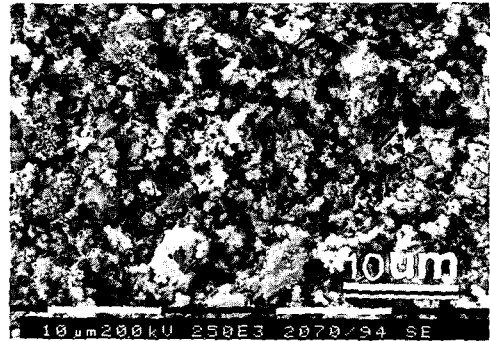


Fig. 11. Surface morphology of the diamond film deposited on steel at 700°C.

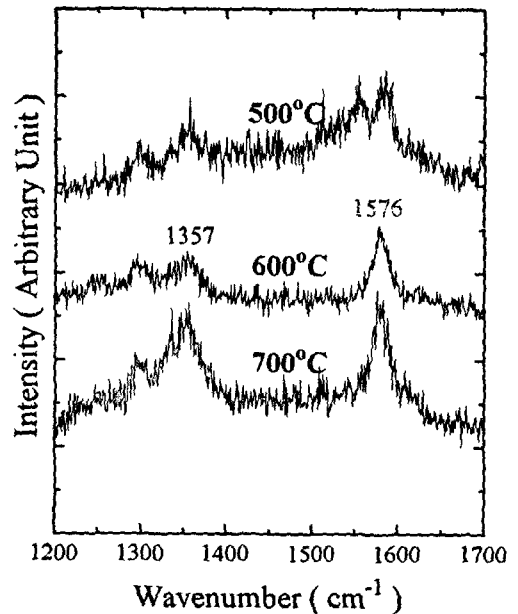


Fig. 12. Raman spectra of the diamond films deposited on steel at different temperatures.

600 모재 위에서 500°C 혹은 850°C 에서 증착된 흑연상과 유사한 양상을 보이고 있다.

위의 세가지 모재위에 다이아몬드의 형성에 관한 연구 결과로부터 추론하면 다이아몬드 박막 증착의 모재 의존성은 모재의 탄소 고용량과 관련이 있는 것으로 생각된다. V. P. Godbole⁸⁾ 등에 의하면, Inconel 600과 유사한 Ni-based alloy인 Hastelloy 위에 열필라멘트로 반응가스를 분해하여 다이아몬드 박막을 증착할 때 800°C 이상의 고온에서는 모재 위에 잔류해 있는 다이아몬드나 가스상태에서 활성화된 탄소가 다이아몬드 생성의 seed가 되지 못하고, 모재로 확산하여 Cr, Mo 등과 탄화물을 형성함을 지적하고 있고, 또한 M. Murakawa⁹⁾ 등의 연구에 의하면 WC 모재위에 다이아몬드를 증착할 때 WC의 binder로 사용하는 Co가 활성화된 탄소를 흡수하여 다이아몬드의 형성을 억제시키며 흑연상의 형성을 촉진한다고 보고하고 있다. 이를 근거로 본 실험에서 850°C에서 다이아몬드박막이 증착되지 않는 이유는 탄소원자가 모재로 고용되기 때문이라 생각할 수 있다. Si의 경우 탄소의 고용도는 700°C에서 10⁻⁴wt% 이하로 극히 적고, Inconel 600 모재의 탄소 고용도는 700°C에서 0.004wt% 정도로 Si보다는 크나, steel모재의 고용도보다는 (700°C에서 0.0137wt%) 적다. 고용도가 적은 Si의 경우에는 탄소가 모재와의 반응 및 확산에 의해 소모됨이 없어 다이아몬드 핵생성이 용이할 것이며, 반면 steel모재의 경우 탄소가 steel로 급속히 확산해 들어가서 다이아몬드 핵이 생성되지 못하여 다이아몬드의 증착이 이루어지지 않은 것으로 사료된다.

4. 결 론

마이크로파 플라즈마를 이용하여 Si, Inconel 600 및 steel을 모재로 사용하여 각 증착 변수에 따른 다이아몬드의 증착특성을 분석하였다. 실리콘을 모재로 사용했을 때 CH₄의 농도가 줄어들수록,

O₂의 양이 증가할수록 증착속도는 감소하나 다이아몬드 박막의 막질은 비다이아몬드상의 감소로 향상되었다. 이는 H₂와 O₂가 비다이아몬드상을 선별식각하기 때문인 것으로 생각된다. CH₄가 2% 이하인 경우 모든 증착온도 구간(650°C~950°C)에서 양질의 다이아몬드 박막이 형성되었다. Inconel 600을 모재로 사용한 경우 다이아몬드 박막을 얻기 위해서는 다이아몬드 분말을 이용한 전처리 가 필요하다. 기판온도를 600°C 및 700°C로 하였을 때 facet 표면형상을 보이는 다이아몬드 박막이 얻어졌으나, 500°C와 850°C에서는 흑연상 탄소막이 생성되었다. 그러나, Inconel 600위에 형성된 다이아몬드 박막은 냉각시 모재와의 열팽창계수 차이로 균열 및 박리현상이 발생하였다. Steel을 모재로 사용한 경우 모든 증착 조건에서 흑연상 탄소막만이 형성되었는데 이는 탄소의 모재로와의 반응 및 확산이 매우 크기 때문인 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. S. Matsumoto : J. Mat. Sci. Lett., 4 (1985) 600
2. J. P. Hirvonen, R. Lappalainen, J. Koskinen, A. Anttila, and T. R. Jervis : J. Mat. Res., 5 (1990) 252
3. F. Akatsuka, Y. Hirose, and K. Komaki : Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L1600
4. H. Kawarada, K. S. Mar, and A. Hiraki : Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987) L1032
5. D. L. Youchinson, C. R. Eddy Jr., and B. D. Sartwell : J. Vac. Sci. Technol., A11 (1993) 103
6. S. Ojika, S. Yamashita, K. Kataoka, and T. Ishikura : Jpn. J. Appl. Phys., 32 (1993) L200
7. S. Iijima, Y. Aikawa, and K. Baba : J. Mat. Res., 6 (1991) 1491

8. V. P. Godbole and J. Narayan : J. Mater. Res., 7 (1992) 2785

and Y. Hirose : Surface and Coatings Technology, 36 (1988) 303

9. M. Murakawa, S. Takeuchi, H. Miyazawa,