

# RF 플라즈마 CVD법에 의한 다이아몬드 박막의 합성

논문  
11-7-9

## Synthesis of Diamond Thin Films by RF Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition

이상희\*, 이덕출\*  
(Sang Hee Lee, Duck Chool Lee)

### Abstract

Diamond thin films were deposited on Si substrate using CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> mixed gas by RF plasma CVD. Prior to deposition, the substrate surface was mechanically scratched with the diamond paste of 3 μm to improve the density of nucleation sites. The microstructure of diamond films deposited with methane(0.5%~2%) at the reaction pressure ranging from 20torr to 50torr were studied by a scanning electron microscope. It was observed in the deposited diamond films that the nucleation density decreased and crystallinity increased with decreasing the methane concentration. However, the nucleation density and crystallinity were decreased with decreasing the process pressure.

**Key words(중요 용어)** : Chemical Vapor Deposition(화학 기상 증착), Diamond

### 1. 서 론

다이아몬드는 지구상에 존재하는 물질중 경도 및 내마모성이 가장 높고, 상온에서 열전도도가 가장 높으며, 광학적으로 넓은 범위에 걸쳐 투명하고 화학적으로 매우 안정하다. 이러한 우수한 특성들 때문에 다이아몬드는 일찍부터 주목을 받아왔고 1797년에 S. Tennant에 의해 다이아몬드가 탄소의 동소체임이 밝혀지면서 인공적으로 합성해보고자 하는 노력이 시작되었다. 1954년 처음으로 미국 GE사의 F.P.Bundy가 고온고압(hightemperature high pressure, HTHP)법으로 다이아몬드를 합성하는데 성공하였다. 그러나 고온고압법은 합성된 다이아몬드의 형상과 크기, 경제적인 점 등에 있어서 많은 제약이 뒤따른다.

한편, 1950년대부터 저온저압법으로 기상에서 다이아몬드를 합성하려는 연구가 계속되었으며, V.Derjaguin<sup>1)</sup>, W.G.Eversole<sup>2)</sup> 및 J.C.Angus<sup>3)</sup>에 의해 각각 저압에서 다이아몬드가 합성된 것이 시작이었다.

또 일본의 무기재료연구소 그룹은 원자상 수소의 역할에 주목하고 열필라멘트 CVD법으로 Si상에 다이아몬드를 석출시키는데 성공하였다. 이것이 발단이 되어 그 후 CVD에 의한 다이아몬드 합성의 연구가 급속히 발전하고 저압에서도 다이아몬드 합성이 가능하다는 것이 널리 인정되게 되었다<sup>4)</sup>.

현재는 많은 연구자들이 HFCVD<sup>5)</sup>, DC plasma jet<sup>6)</sup>, MWPCVD<sup>7)</sup>, RF PACVD<sup>8)</sup>, Ion Beam Deposition<sup>9)</sup>, Sputter<sup>10)</sup> 등의 기상성장법으로 다이아몬드를 합성하고 있다.

이상의 여러 가지 방법중 RF plasma CVD는 저렴한 가격으로 장비를 제작할 수 있을 뿐만 아니라 부하코일의 반경을 증가시킴으로서 넓은 면적의 기판에 박막을 성장시킬 수 있고, 무전극 방전이기 때문에 합성 다이아몬드 내에 불순물이 거의 없다는 특징을 가지고 있다.

\* : 인하대학교 공대 전기공학과  
(인천광역시 남구 용현동 253, Fax:032-863-5822  
E-mail : leedc@dragon.inha.ac.kr)  
1997년 12월 30일 접수, 1998년 6월 3일 심사완료

본 연구에서는 RF plasma CVD법으로 메탄(CH<sub>4</sub>)과 수소(H<sub>2</sub>)의 혼합가스로부터 실리콘 기판상에 다이아몬드 박막을 성장시키고, 성장된 다이아몬드 박막을 평가하였다.

2. 실험

실험에 사용한 RF plasma CVD 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 라디오파의 주파수는 13.56MHz 이고, 전원의 용량은 1kW 이다. 석영 반응관은 직경 30mm, 길이 750 mm 를 사용하였으며, 기판지지대 역시 석영을 사용하였다. 원료가스로는 메탄과 수소를 사용하였으며, 반응관에 유입되는 가스의 유량은 가스유량 조절계(Mass flow controller, MKS instruments)로 조절하였다. 반응관 내부의 압력은 디지털 진공계(Convectron gauge, Granville-Phillips)와 수은 마노미터로 측정하였다.

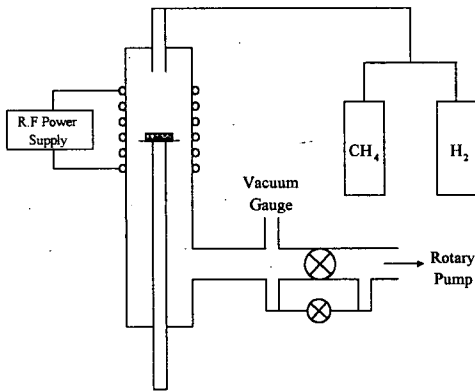


그림 1. rf plasma CVD 장치의 개략도  
Fig. 1. Schematic diagram of rf plasma CVD

기판으로는 실리콘 웨이퍼(100-oriented N-type)를 10mm×10mm로 절단하여 사용하였다. 기판 표면은 핵생성 밀도를 증가시키기 위해 3 μm의 다이아몬드 페이스트로 연마한 후 알콜에서 초음파로 세척을 하였다.

기판의 가열은 별도의 가열장비 없이 고주파에 의한 유도가열과 플라즈마에 의해서만 가열되었다. 기판의 온도는 광고온계(Pyrometer, Raytek)로 측정하였다.

기판표면의 불순물과 대기와의 반응으로 생긴 산화막을 제거하기 위하여 수소플라즈마로 5분간 에칭을 행한후 박막을 성장시켰다.

실험조건으로는 방전전력 500W, 수소유량 30 sccm으로 고정하였고, 반응관의 압력은 20torr~

50torr로, 수소에 대한 메탄의 비는 0.5%, 0.7%, 1%, 2%로 변화시켰다. 성장된 다이아몬드 박막을 평가하기 위하여 XRD, SEM 및 Raman 분광기를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에 고주파 전력 500W, 반응관 압력 20torr, 수소유량을 30sccm으로 고정시키고, 수소에 대한 메탄의 농도를 변화시키면서 합성한 박막

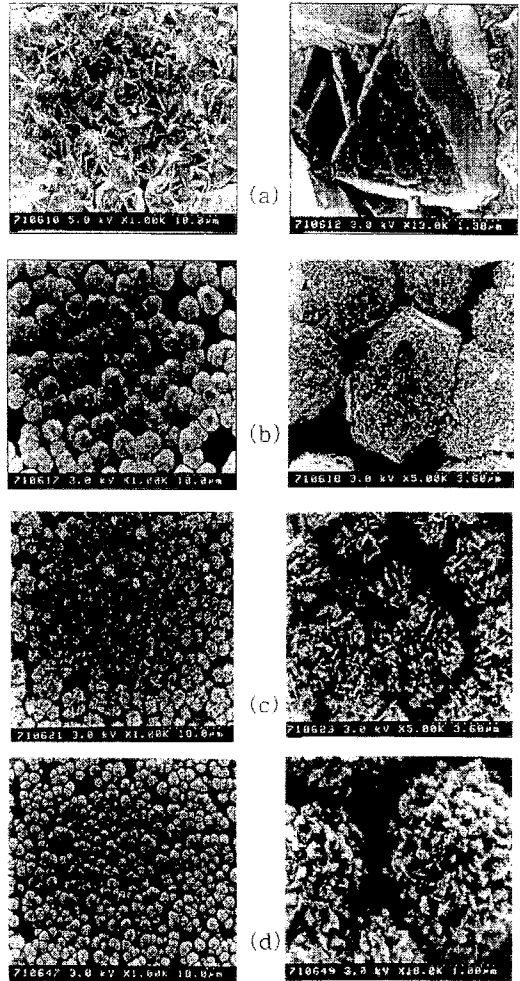


그림 2. CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 변화에 대한 박막의 표면 형상  
(a) 0.5%, (b) 0.7%, (c) 1%, (d) 2%  
Fig. 2. SEM micrographs of diamond film at various CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>  
(a) 0.5%, (b) 0.7%, (c) 1%, (d) 2%

들에 대한 주사전자 현미경의 측정결과를 나타내었다. 이때 기판의 온도는 약 760℃ 였다. 그림 2의 (a), (b), (c), (d) 중 좌측의 그림들은 시료들에 대해 일정하게 1,000배를 확대한 것이고, 우측의 그림들은 표면형상을 자세히 관찰하기 위하여 보다 더 확대한 것이다.

메탄의 농도가 증가함에 따라 다이아몬드 입자의 크기가 작아짐을 알 수 있다. 이것은 메탄농도의 증가에 따라 핵생성 밀도가 증가하기 때문에 입자의 크기는 작아지는 것으로 생각된다. 메탄농도 0.5%의 시료는 (111)면이 잘 발달되었으며, 확대하여 본 결과 각 면에 많은 2차 성장을 한 것이 관측되었다. 0.7%의 시료는 균등균등의 표면에 결정면을 갖고 있으며, 표면에 많은 다이아몬드 미립자들이 붙어있는 것으로 생각되어진다. 메탄농도의 증가에 따라 표면형상은 cubo-octahedron에서 구형으로 바뀌었고, 1%와 2%의 시료는 구형의 형상을 가지는 결정 및 무정형 탄소가 생성된 것으로 보인다. 1%의 시료는 2%의 시료에 비해 상대적으로 표면 에칭(etching)이 많이 된 것이 관측되었다. 이처럼 메탄농도의 증가에 따라 표면형상이 바뀌는 것은 낮은 메탄농도에 비해 높은 메탄농도가 상대적으로 비정질 탄소나 흑연을 에칭시킬 수 있는 원자상 수소 농도가 감소하기 때문인 것으로 생각된다<sup>11)</sup>.

그림 3에 그림 2의 시료들에 대한 X선 회절분석을 한 결과를 나타내었다. 메탄의 농도에 관계없이 모든 막에서 다이아몬드 피크인 D(111), D(220), D(311)이 나타났다. 또한 55° 부근에서 두 개의 피크가 나타났는데 이것은 기판으로 사용한 실리콘 피크이다. 메탄농도 0.5%에서의 격자면 강도비는 (111)면 : (220)면 : (311)면 = 100 : 26 : 14 인데, 이것은 천연 다이아몬드의 격자면 강도비인 (111)면 : (220)면 : (311)면 = 100 : 25 : 16 와 잘 일치함을 알 수 있다.

메탄의 농도가 증가할수록 다이아몬드 피크 D(111), D(220), D(311)의 강도는 점차적으로 감소하였고, 메탄농도 1% 이상에서는 피크강도가 급격히 감소하였다. 이것은 메탄농도 증가에 따라 다이아몬드 결정의 생성이 적어지기 때문인 것으로 생각된다.

또한, 메탄농도 2%의 시료에서는 D(311)의 다이아몬드 피크는 거의 나타나지 않았으며, 25° 근처에서 흑연 피크도 검출되었다.

그림 4에 고주파 전력 500W, 수소유량 30sccm, 메탄 농도 0.7%로 고정시키고, 반응관 압

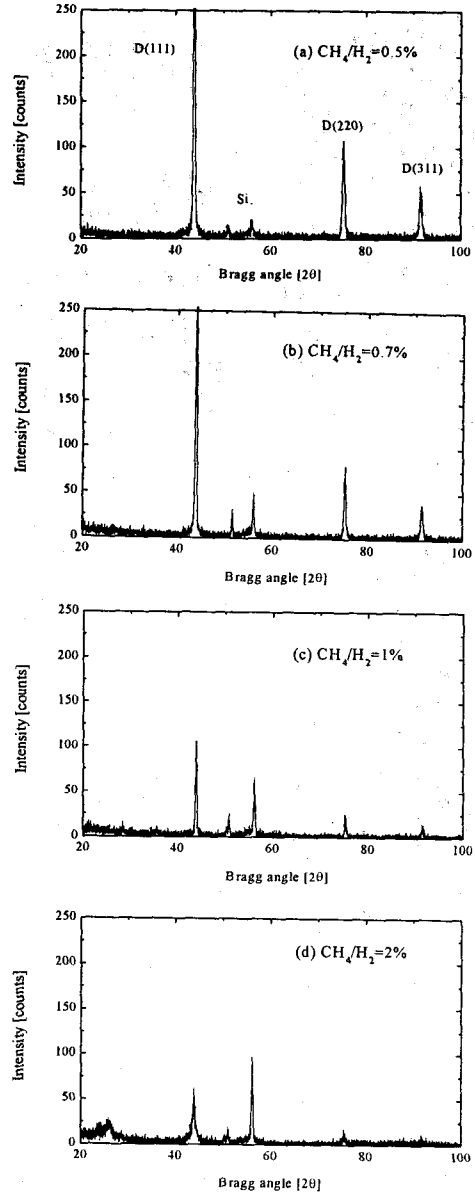


그림 3. CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 변화에 대한 박막의 XRD 패턴 (a) 0.5%, (b) 0.7%, (c) 1%, (d) 2%

Fig. 3. XRD patterns of diamond film at various CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (a) 0.5%, (b) 0.7%, (c) 1%, (d) 2%

력을 20torr~50torr로 변화시켜 제작한 시료들에 대한 주사전자 현미경의 측정결과를 나타내었다. 이때 기판의 온도는 압력증가에 따라 증가하였으며, 20torr 에서는 약 760℃, 50torr 에서는 약

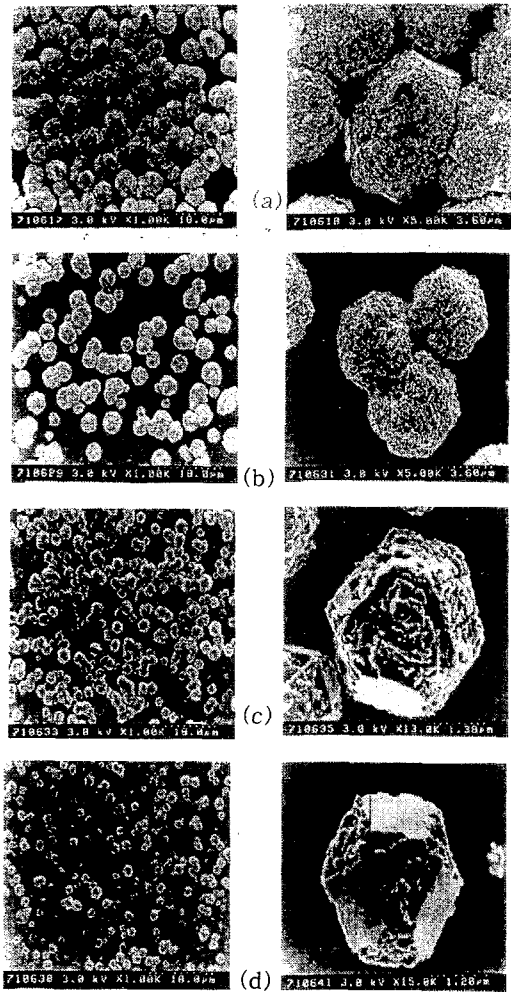


그림 4. 반응압력 변화에 대한 박막의 표면 형상 (메탄농도 : 0.7%)  
 (a) 20torr, (b) 30torr, (c) 40torr, (d) 50torr  
 Fig. 4. SEM micrographs of diamond film at various pressure (methane concentration : 0.7%)  
 (a) 20torr, (b) 30torr, (c) 40torr, (d) 50torr

800℃를 나타내었다.

반응관의 압력이 증가함에 따라 다이아몬드 입자의 크기가 작아짐을 알 수 있다. 이것은 반응관의 압력증가에 따라 플라즈마의 에너지가 높아져서 다이아몬드 활성종인 메틸기의 밀도가 증가하였기 때문인 것으로 생각된다.

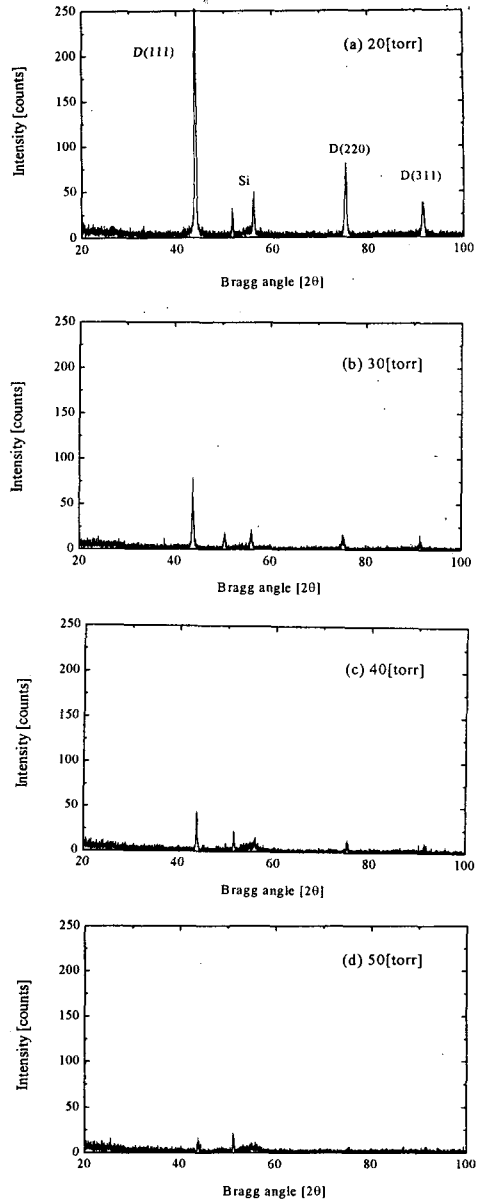


그림 5. 반응압력 변화에 대한 박막의 XRD 패턴 (메탄농도 : 0.7%)  
 (a) 20torr, (b) 30torr, (c) 40torr, (d) 50torr  
 Fig. 5. XRD patterns of diamond film at various pressure (methane concentration : 0.7%)  
 (a) 20torr, (b) 30torr, (c) 40torr, (d) 50torr

반응관압력 20torr에서 제작한 시료는 균데균 데의 표면에 결정면을 갖고 있으며, 표면에 많은

다이아몬드 미립자들이 붙어있고, 압력 증가에 따라 결정성은 더욱 증가하며, 입자는 cubo-octahedron의 구조를 보였다.

이처럼 반응관내의 압력이 증가함에 따라 다이아몬드의 형상은 더 확실하게 나타나는데, 이것은 플라즈마의 에너지가 높아져서 다이아몬드 활성종인 메틸기의 밀도가 증가하므로 확실한 입체구조를 갖게된다고 생각된다. 또한, 압력이 증가함에 따라 기관온도의 증가에 의한 영향도 있을 것으로 생각된다.

그림 5에 그림 4의 시료들에 대한 X선 회절분석 결과를 나타내었다.

반응압력이 증가할수록 다이아몬드 피크 D(111), D(220), D(311)의 강도가 점차 줄어드는 것을 알 수 있다. 30torr 이상의 시료에서는 피크강도가 급격히 줄어들었으며, D(311)의 피크는 거의 나타나지 않고 있다. 또한 50torr의 시료는 D(111)의 피크만이 아주 약하게 나타났다. 주사전자 현미경의 측정결과에서는 압력증가에 따라 확실한 입체구조를 이루어나가 결정성이 더욱 증가하였다. 그러나, 이렇게 결정성의 증가에도 불구하고 다이아몬드의 피크강도는 반응관내의 압력이 30torr 이상에서는 20torr 일때의 피크강도에 비해 급격히 감소하였다. 이것은 다이아몬드 입자가 시료전체를 균일하게 피복시키지 못한데서 나온 결과로 생각되어진다. 반응관내의 압력증가에 따라 다이아몬드 입자의 결정성은 증가하지만 시료전체가 균일하게 피복되지 않았고 crystal의 양도 작기 때문에 다이아몬드의 피크강도가 제대로 나타나지 않았다고 생각된다. 반면, 20torr의 시료는 50torr의 시료에 비해 결정성은 떨어지지만 crystal의 양이 많음으로 X선이 이를 충분히 감지하여 피크강도가 크게 나타나는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

RF 플라즈마 CVD법으로 메탄과 수소의 혼합가스로부터 실리콘 기관상에 다이아몬드 박막을 합성시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 메탄농도의 감소에 따라 핵생성 밀도는 감소하나, 입자의 크기와 결정성은 증가한다.
- (2) 메탄농도의 감소에 따라 X선 회절도에서의 격자면 강도비는 천연다이아몬드와 거의 일치하는 값을 나타낸다.
- (3) 반응관내의 압력이 감소함에 따라 핵생성 밀도와 결정성은 감소하나, 입자의 크기는 증가한다.
- (4) 반응관내의 압력이 감소함에 따라 X선 회절도에서의 격자면 강도비는 천연다이아몬드와 거의 일치하는 값을 나타낸다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 핵심전문연구 선정과제(971-0911-064-2)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. B.V. Derjaguin, D.V.Fedoseev, V.M.Lukyanovich, B.V. Spitzin, V.A. Ryabov and A.V. Lavrentyen, "Filamentary Diamond Crystals", J. Crystal Growth, 2, pp.380~384, 1968
2. W.G. Eversole, U.S. Patent 3030187, 3030188, 1958
3. J.C. Angus, H.A. Will and W.S. Stanko, "Growth of Diamond Seed Crystals by Vapor Deposition", J. Appl. Phys., 39(6), pp. 2915~2922, 1968
4. 化學工學會, "CVD 핸드북", 朝倉書店, pp 464~490, 1991
5. S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, and N. Setaka, "Vapor Deposition of Diamond Particles From Methane", Jpn. J. Appl. Phys., 21(4), pp. L183~L185, 1982
6. S.W. Reeve, W.A. Weiner, and D.S. Dandy, "Diamond growth using remote methan injection in a direct current arc jet chemical vapor deposition reactor", Appl. Phys. Lett., 63(18), pp. 2487~2489, 1993
7. K.F. Turner, B.R. Stoner, L. Bergman, J. T. Glass, and R.J. Nemanich, "Observation of surface modification and nucleation during deposition of diamond on silicon by scanning tunneling microscopy", J. Appl. Phys., 69(9), pp. 6400~6405, 1991
8. S. Matsumoto, "Chemical vapour deposition of diamond in RF glow discharge", J. Mater. Sci. Lett., 4, pp 600~602, 1985
9. D. Nir and M. Mirtich, "Thin film growth rate effects for primary ion beam deposited diamondlike carbon films", J. Vac. Sci. Tech., A 4(3), pp 560~563, 1986
10. N. Savvides, "Four-fold to three-fold transition in diamond-like amorphous carbon films : A study of optical and electrical properties", J. Appl. Phys., 58(1), pp 518~521, 1985
11. D.G. Kim, H.C. Lee, J.Y. Lee, "Effect of reaction on the nucleation behavior of diamond synthesized by hot-filament chemical vapour deposition", J. Mater. Sci., 28, pp. 6704~6708, 1993