

# MPCVD에 의해 합성된 다이아몬드 박막 특성에 대한 증착조건에의 영향

論 文
51P-1-5

## Effect of deposition on the properties of diamond thin films synthesized by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

李秉洙\* · 李惠出\*\*  
(Byoung-Soo Lee · Duch-Chool Lee)

**Abstract** - In this study, the metastable state diamond thin films have been deposited on Si substrates from methane-hydrogen and oxygen mixture using microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (MPCVD) method. Effects in experimental parameters of MPCVD including methane concentrations, oxygen additions, operating pressure, deposition time on the growth rate and crystallinity were investigated. Diamond thin film was synthesized under the following conditions: methane concentration of 0.5%(0.5sccm)~5%(5sccm), oxygen concentration of 0~80%(2.4sccm), operating pressure of 30Torr~70Torr, deposition time of 1~32hr. SEM, XRD, and Raman spectroscopy were employed to analyze the growth rate and morphology, crystallinity and preferred growth direction, and relative amounts of diamond and non-diamond phases, respectively.

**Key Words** : MPCVD, Diamond thin film, Morphology, Crystallinity, FWHM

### 1. 서 론

다이아몬드 합성 메카니즘에서 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있는 원자상 수소와 메틸 라디칼[1]에 의해 기상 합성법으로 성장된 다이아몬드 박막은 천연 다이아몬드에 버금가는 높은 경도, 가시광선 및 적외선 영역에서 우수한 투과도, 전기적 절연성 및 저 마찰 계수와 내마모 특성을 가지고 있다. 또한, 650℃ 이상의 산소분위기를 제외하고는 화학적으로 안정하고, 불순물 도핑으로 반도체화가 가능하기 때문에 여러 특수한 분야에 걸쳐 광범위하게 응용 가능성이 제시되고 있다[2]. 1955년 Bundy[3] 등에 의한 HPHT(high pressure high temperature)방법으로 합성 다이아몬드가 개발되어 절삭 및 연마 가공분야에 이용되었으나, HPHT에 의해서는 단순한 벌크나 결정형태로만 합성할 수 있기 때문에 사용상 제약과 제조상 고온, 고압을 요구하므로 경제적 및 기술적으로 제한적일 수 밖에 없었다. 따라서, 다양한 형태와 용이하게 합성이 가능한 다이아몬드 박막 합성에 대한 연구가 수행되어 왔으며, 1982년 일본 과학기술청 무기재료연구소의 Matsumoto[4] 등은 hot-filament CVD (HFCVD) 방법으로 새로운 가스 활성화 기술에 의한 저압에서 다이아몬드 박막을 합성하는 방법을 발표하였다. 그 이후 연구가 본격적으로 시작되어, ion beam deposition[5], sputter deposition[6], CVD(chemical vapor deposition)[4] 등 여러

방법들의 합성법이 고안되었다. 이러한 여러 가지 방법 중에서 마이크로 웨이브의 글로우 방전을 이용한 MPCVD (microwave plasma enhanced chemical vapor deposition) 합성법이 간단한 장치로써 양질의 다이아몬드 박막 합성이 가능하다고 보고되었다[7].

종래의 합성방법으로 사용되어온 HFCVD 방법은 변수 조절이 어렵고, 필라멘트의 빠른 탄화로 인하여 장시간 증착이 어려우며, 전극의 금속성분의 혼입으로 박막의 오염과 같은 단점이 있었다. 따라서, 이런 단점에 비해 무전극으로 오염이 없고, 장시간 안정하게 다이아몬드를 합성할 수 있는 마이크로 웨이브 플라즈마 CVD (MPCVD) 방법으로 박막을 합성하였다. 실험 변수인 메탄농도, 산소농도, 압력 및 시간의 변화가 성장조건에 미치는 영향을 개별적으로 살펴본 후, 전체를 종합하여 중점적으로 검토함으로써 다이아몬드 박막의 합성에 있어 가장 중요한 요인이 무엇이며, 또 각 변수가 그 요인에 어떻게 영향을 미치는지를 조사하여 다이아몬드 CVD에 있어서의 합성 조건을 확립하는데 그 목적이 있다.

### 2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용한 마이크로 웨이브 플라즈마 CVD 장치는 주파수가 2.45GHz이고, 용량이 1.5kW인 MPCVD 장치이며, 장치개략도를 그림 1에 나타내었다. 실험에 사용한 가스로는 메탄(99.9%), 수소(99.999%) 및 산소(99.99%)를 사용하였으며, 반응관에 유입되는 가스의 유량은 MFC(Ueshima, 5850TR)로 조절하였다. 반응관 내의 압력은 디지털 진공계(Okano, NA-2076)로 기판온도는 광온도계 (Minolta IR-630)로 측정하였다.

\* 正 會 員 : 仁荷大 工大 電氣工學科 博士修了

\*\* 正 會 員 : 仁荷大 工大 電氣工學科 教授 · 工博

接受日字 : 2002年 2月 9日

最終完了 : 2002年 3月 12日

기판으로는 실리콘 웨이퍼(p-type ; orientation 100)를 사용하였고, 이것을 12×12mm<sup>2</sup>로 절단한 후, 1μm의 다이아몬드 페이스트를 이용하여 10분간 연마하고, 표면의 불순물 제거를 위해 아세톤으로 세척후 증류수에서 각각 10분 씩 초음파 세척을 하였다. 기판의 가열은 마이크로웨이브에 의한 유전가열에 의해 행하였다.

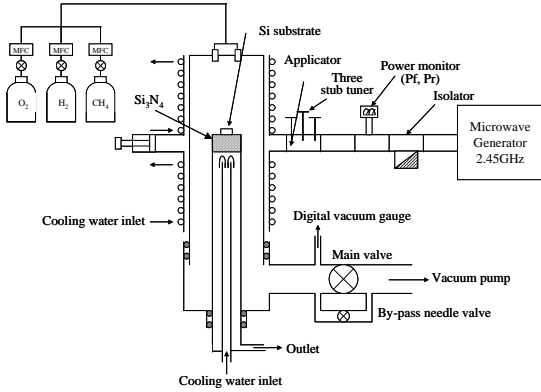


그림 1. 실험장치의 개략도

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

실험에 사용한 조건을 표 1에 나타내었다. 증착된 다이아몬드의 평가에는 X-선 회절분석장치 (X-ray diffractometer, XRD), 주사전자현미경 (scanning electron microscopy, SEM), 및 Raman 분광기 (Raman spectroscopy)를 사용하였다.

표 1 실험 조건

Table 1 Experimental condition

Process	Condition
Microwave power	800W
Base pressure	2×10 <sup>-3</sup> Torr
Operating pressure	30~70Torr
Deposition time	1~32hrs
Substrate	Si(100)
Substrate temp.	820~884℃
H <sub>2</sub> flow rate	100sccm
CH <sub>4</sub> concentration	0.5~5%
O <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> concentration	0~80%

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 메탄농도에 따른 변화

그림 2는 수소유량: 100sccm, 메탄유량: 0.5~5sccm(%), 반응압력: 50Torr, 기판온도: 824~850℃, 증착시간: 5시간의 조건 하에서 메탄농도에 따른 다이아몬드 결정의 표면 형상을 보여주고 있다.

메탄농도가 증가함에 따라 흑연과 비정질 탄소가 상당량 동시에 증착된 것으로 보여진다. 0.5%에서 4.0%까지의 메탄

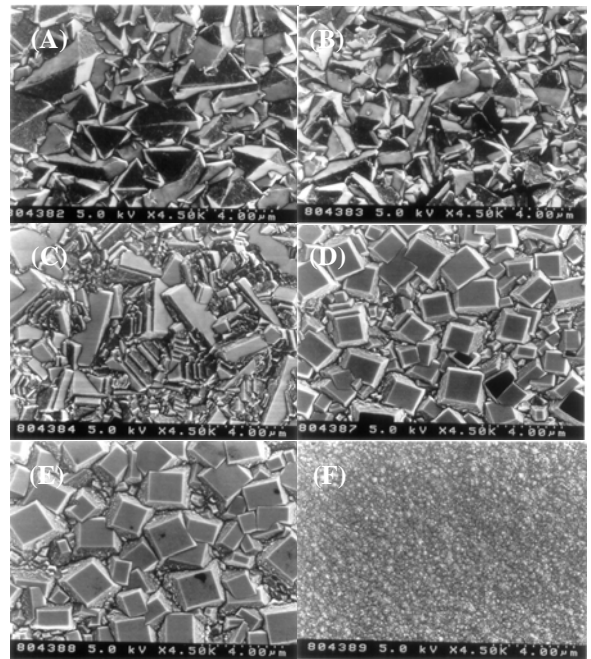


그림 2. 메탄농도에 따른 다이아몬드 박막의 표면형상

Fig. 2 Diamond films morphology changes as a function of methane concentration.

(A) 0.5% (B) 1.0% (C) 2.0% (D) 3.0% (E) 4.0% (F) 5.0%

농도에서는 결정면이 매우 깨끗한 다이아몬드가 형성되었으며, 이때 성장면은 다이아몬드의 전형적인 성장면인 (111)면과 (100)면의 결정면들을 가진 박막이 주종을 이루고 있음을 알 수 있었다. 2% 미만의 메탄농도에서는 (111)면과 (100)면이 동시에 성장면으로 발달한 일반적인 <110>방향의 집합조직을 보였고, 3%와 4%의 경우 (100)면이 많이 발달된 표면조직으로 <100>방향에 가까운 집합조직을 나타내었다. 그러나, 5%의 메탄농도에서는 메탄농도 증가에 따른 결정립 형태가 각이진 면(faceted plane)에서 결정면의 구별이 힘든 구형의 형태로 변화하는데, 이는 메탄농도의 증가에 따라 결정립 사이에 sp<sup>2</sup>결합의 결정질 탄소인 흑연이 동시에 증착되었음을 알 수 있었다. 이것은 플라즈마 내의 C/H 비율이 높아져서 흑연의 예칭속도가 줄어들며, 또한 원자상 수소의 감소는 다이아몬드 표면의 hydrogen termination 수의 감소로 이어져 다이아몬드 표면에서의 흑연 형성을 조장하기 때문이라고 보인다[8].

그림 3은 XRD패턴에서의 Orientation growth를 나타내는데 그림 2에서 관찰된 것과 같이 메탄농도 0.5~2%에서는 (111)면이 3~4%에서의 박막 표면은 (110)면이 우선성장 했음을 알 수 있다.

이는 다이아몬드 결정에서 많이 나타나는 (111), (110) 및 (100)면의 표면에너지와 단위면적당 결합수를 비교하여 보면 과포화도가 충분히 낮아 결정성장이 서서히 일어나는 경우에는 표면에 흡착된 활성종이 보다 안정한 자리로 이동하는데 필요한 시간이 충분하므로 열역학적 요인이 중요하게 작용하여 표면 자유에너지가 가장 낮은면이 노출되는 방향

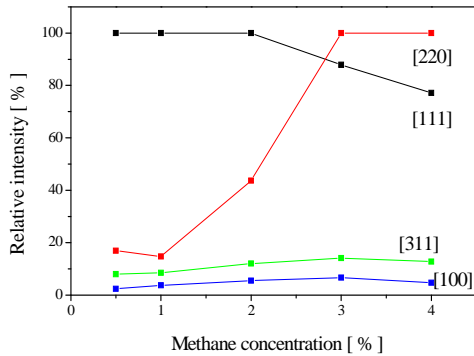


그림 3. 메탄농도에 따른 성장 방향성.  
 Fig. 3 Orientation growth of the methane concentration.

으로 결정성장이 진행되어 (111)면이 기판표면과 평행하게 우선성장되며, 과포화도가 증가하면 기상에서의 활성종을 빨리 감소시키는 방향으로 반응이 진행되므로 열역학적으로 인해 반응속도론적인 요인이 보다 중요하게 작용하여 단위 면적당 결합수가 많으며 표면에너지가 큰 (110)면과 (100)면의 성장속도가 더욱 빨라지기 때문에 과포화도의 정도에 따라 각 결정면이 성장속도비가 결정된다.

그림 4는 메탄농도를 변화시켜 얻은 다이아몬드 박막의 Raman spectroscopy 분석 결과이다.

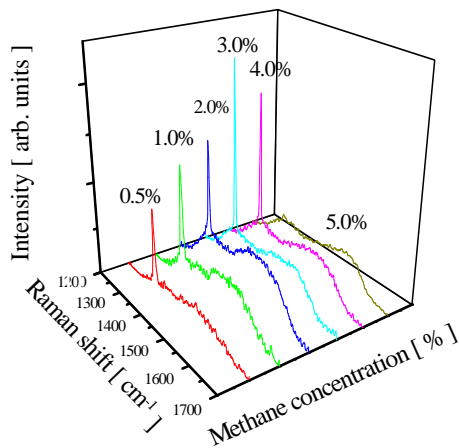


그림 4. 메탄농도에 따른 Raman spectra.  
 Fig. 4 Raman spectra with the effect of methane concentration.

0.5%에서 4%까지의 메탄농도에서는  $1332\text{cm}^{-1}$ 에서 다이아몬드의 전형적인 피크만이 나타나는 반면에 특히 5%의 메탄농도에서는 다이아몬드 피크는 거의 없으며  $1550\text{cm}^{-1}$  근

처에서 넓은 비 다이아몬드의 피크의 강도가 크게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 0.5%와 4%사이의 메탄농도에서는 순수한 다이아몬드가 증착된 반면, 5%의 메탄농도에서는 다이아몬드 외에 비 다이아몬드상이 함께 증착된 것을 쉽게 알 수 있었다. 따라서, 5%의 메탄농도에서는 다이아몬드상은 미소하며, 흑연이 주로 성장한 것으로 생각된다.

3.2 산소첨가에 따른 변화

다이아몬드 형성시, 흑연은 안정상으로 항상 동시에 증착된다. 이와 함께 비정질 탄소와 DLC(diamond like carbon)도 함께 증착되는데, 이것은 다이아몬드의 여러 가지 성질을 저하시키는 원인이 된다. 이에 따라 이들 불순물의 동시 증착을 억제하거나 이들을 선택적으로 에칭하여 제거하는 것이 필요하다. 이러한 anti-graphite 화학종의 대표적인 예가 원자상 수소, 원자상 산소 그리고 OH 등이다. 반응관 내의 산소첨가는 여러 가지 방법으로 이루어지고 있다. 즉, 산소 원자를 포함하는 유기화합물 형태나 물 또는 CO 등의 화합물 형태이거나 직접 산소가스를 첨가하여 주기도 한다. Saito[9] 등은 식각실험을 통해 흑연이 다이아몬드에 비해 식각속도가 50배 정도 빠르며, 수소에 물을 혼입하면 약 100배 정도 빠른 식각속도를 나타내 다이아몬드의 결정성이 증가함을 보였다. 산소혼입에 의해 결정성이 개선되는 이유는 산소가 비다이아몬드상에 대한 선택적 식각효과를 증대시키기 때문이다. 즉, 두 경우 공통적으로 존재하는 O나 OH 라디칼이 수소에 비해 반응성이 크기 때문에 비다이아몬드상을 효과적으로 식각해서 결정성이 증가하기 때문으로 여겨진다. 따라서 다이아몬드 박막의 결정성의 변화를 살펴보기 위해 결정성이 가장 좋은 메탄농도 3%일 때, 산소첨가에 따른 다이아몬드 박막의 변화를 알아보았다.

그림 5는 메탄농도가 3%일 때, 메탄에 대한 산소농도

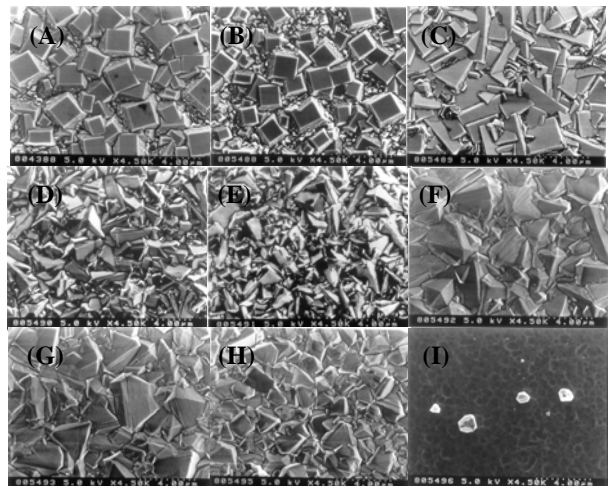


그림 5. 산소첨가에 따른 다이아몬드 박막의 표면형상.  
 Fig. 5 Diamond films morphology changes as a function of oxygen addition.  
 (A) 0% (B) 10% (C) 20% (D) 30% (E) 40% (F) 50% (G) 60% (H) 70% (I) 80%

를 0%에서 80%까지 변화시키면서 증착시킨 다이아몬드의 표면 형상을 나타낸 것이다.

다이아몬드와 동시에 증착되는 흑연의 산소에 의한 선택적인 에칭 때문에 흑연상의 구형의 입자들이 없는 결정면이 매우 깨끗한 다이아몬드 박막이 형성되었음을 보여주고 있다. 산소는 흑연을 구성하는 탄소와 플라즈마내에 존재하는 아세틸렌계 탄화수소의 탄화원자와 결합하여 CO, CO<sub>2</sub> 등의 화합물을 만들기 때문에 부가적으로 C/H 비율을 감소시키는 효과도 나타난다고 생각된다. 산소가 첨가 되지 않았을 경우, 다이아몬드 결정의 성장면이 매끄럽지 못하고 불균일하여 흑연이 혼재되었음을 알 수 있었다. 이에 반해 산소의 농도가 증가함에 따라 다이아몬드 결정은 매우 깨끗한 (111)과 (100)의 입방정 결정면을 나타내었는데, 이것은 결정의 표면에서 형성된 흑연이 산소에 의해 우선적으로 에칭되었다고 생각된다. 또한, 원자상 산소가 원자상 수소와 같이 다이아몬드 표면을 sp<sup>3</sup>구조의 결합형태로 유지시키는 역할도 함께 하기 때문에 다이아몬드가 효과적으로 성장할 수 있었으며, 80%에서는 과도한 산소첨가로 박막을 형성하지 못하였다. 이는 다이아몬드 박막 형성에 꼭 필요한 입자를 형성하는 다이아몬드 embryo가 임계핵 크기 정도로 성장하기 전에 상당량 에칭해서 박막 형태가 아닌 입자 형태로 다이아몬드가 형성되었으며, 표면에너지가 높은 상처가 있는 기판 표면을 국부적으로 에칭한 것으로 생각된다.

그림 6은 Raman spectroscopy에서의 FWHM(full width at half maximum)과 다이아몬드 Raman 피크의 강도 I[diamond] 대 비다이아몬드 Raman 피크의 강도 I[non-diamond]의 비 I[d] / I[nd]를 나타낸 것이다.

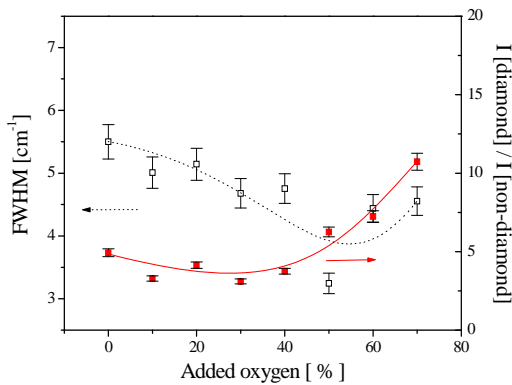


그림 6. 산소첨가에 따른 반가폭과 I[d]/I[nd]의 변화.  
Fig. 6 Variation of FWHM and I[diamond]/I[non-diamond] with oxygen addition.

다이아몬드 반가폭은 5.5cm<sup>-1</sup>에서 3.25cm<sup>-1</sup>까지 현저하게 감소함을 알 수 있고, 비다이아몬드 성분은 점차 줄어들음을 알 수 있다. 특히, 50%에서 산소첨가에 따라 다이아몬드 결정성이 훨씬 향상됨을 말해준다.

### 3.3 반응압력에 따른 변화

기상합성법에 의해서 다이아몬드 박막을 증착시킬 때, 반응기 내부의 압력 또한 생성되는 박막의 성질에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 낮은 압력하에서는 비정질 탄소나 흑연상 탄소가 생성되지만, 압력이 증가함에 따라 이러한 비정질 탄소나 흑연상 탄소가 감소하고 순수한 다이아몬드가 형성되는 것으로 알려져 있다[3]. 그러나, 반응기 내부압력이 증가함에 따라 발생하는 플라즈마의 크기가 줄어들어 증착면적이 감소하게 된다.

그림 7은 수소유량: 100sccm, 메탄: 3sccm(%), 기판온도: 820~871℃의 조건에서 반응압력을 30, 40, 50, 60, 70Torr로 변화시킨 박막의 Raman spectroscopy분석을 나타낸 것이다.

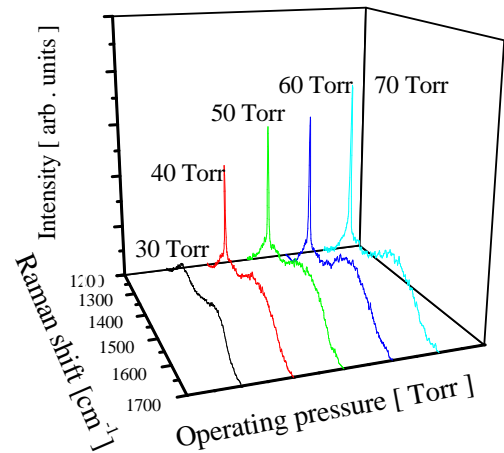


그림 7. 반응압력에 따른 Raman spectra.  
Fig. 7 Raman spectra with the effect of operating pressure.

30Torr의 낮은 압력 하에서 생성된 증착물은 1332cm<sup>-1</sup>의 다이아몬드 특성 피크가 폭넓은 밴드만 나타났을 뿐, 예리한 다이아몬드 특성 피크는 확인할 수 없으므로 보아 비정질 탄소나 흑연상 탄소이며, 압력이 증가함에 따라 40Torr 이상에서 1332cm<sup>-1</sup>의 다이아몬드 피크는 점점 증가하여 예리하게 나타나는데, 이는 결정의 순수도가 증가하고 있음을 나타낸다.

### 3.4 증착시간에 따른 변화.

그림 8은 수소유량: 100sccm, 메탄: 3sccm(%), 산소: 1.5sccm(산소/메탄=50%), 기판온도: 820~871℃ 압력: 50Torr의 조건에서 증착시간을 1, 2, 4, 8, 16 그리고 32시간으로 각각 변화시켰을 때, 증착된 다이아몬드 박막의 표면형상을 관찰한 것으로, 증착시간이 증가함에 따라 표면반응에 의해 생성되는 다이아몬드의 결정립의 크기가 0.5μm에서 8 μm까지 점차 증가함을 알 수 있다. 이는 앞서 설명한 일정한 방향성을 가지는 입자의 우선성장예 따라 입자의 크기가 커지기 때문이다[10].

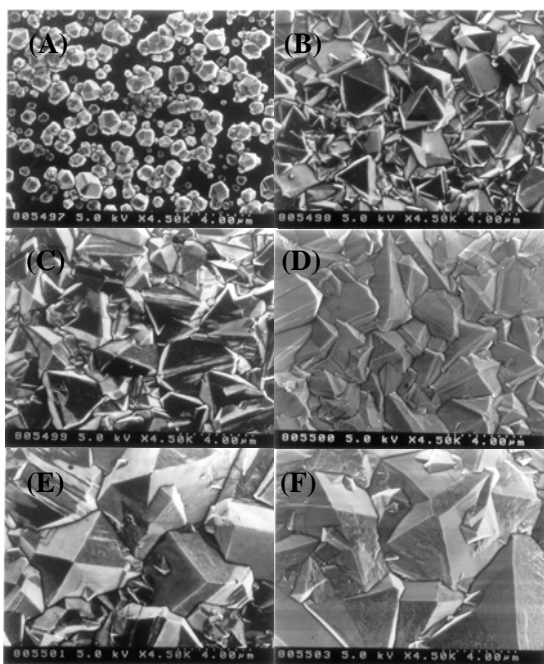


그림 8. 증착시간에 따른 다이아몬드 박막의 표면형상.  
 Fig. 8 Diamond films morphology changes as a function of deposition time.  
 (A) 1hr (B) 2hr (C) 4hr (D) 8hr (E) 16hr (F) 32hr

그림 9는 증착시간의 변화에 따른 다이아몬드 박막의 두께변화를 나타낸 것이다.

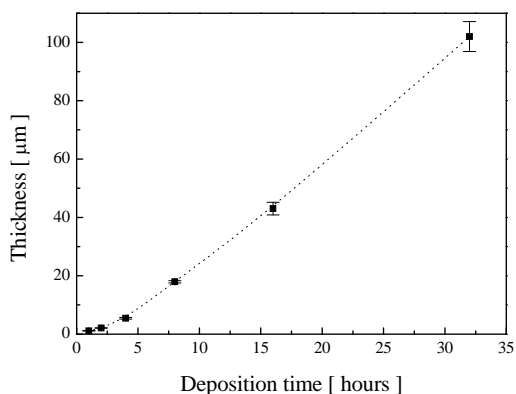


그림 9. 증착시간에 따른 두께변화.  
 Fig. 9 Variation of film thickness with deposition time.

증착시간에 따라 다이아몬드 박막의 두께는 시간에 비례하여 거의 직선적으로 성장한 것을 볼 수 있다. 이것은 막 성장이 계면반응에 의해 이루어지기 때문이며, CVD법의 의한 다이아몬드 박막의 성장은 계면 반응에 의해 진행되는

것으로 잘 알려져 있다[11]. 본 연구에서의 증착 속도는 100  $\mu\text{m}$ 까지 거의 일정한 것을 알 수 있었고, 증착속도는 약 2.29  $\mu\text{m}/\text{h}$ 이다. 증착시간이 4시간 미만의 경우에 박막 두께의 증가가 느린 것은 기판전체 면적에 박막이 균일하게 형성하는데 시간이 소요되기 때문이다.

#### 4. 결 론

본 실험에서는 마이크로 웨이브 플라즈마 화학기상성장법을 이용하여 다이아몬드 박막을 합성하였으며, 각 변수의 영향을 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 메탄농도에 따른 다이아몬드 박막의 증착에 있어서 5%의 메탄농도 하에서 증착시킨 다이아몬드 박막에서는 결정면을 확인할 수 없는 비다이아몬드 성분이 증착되었으며, 3%에서 결정성이 가장 우수한 것으로 나타나 다이아몬드 합성에 있어서 메탄농도의 최적조건은 3%이다.
2. 산소의 첨가량이 증가할수록 결정성이 향상되어 산소농도 50%에서 가장 결정성이 우수하였으며, 산소의 에칭으로 성장속도는 점차 감소하였다.
3. 반응압력이 증가할수록 다이아몬드의 표면형상과 크기는 향상되었으나, 압력증가에 따른 플라즈마 형성영역이 줄어들었기 때문에 다이아몬드 박막의 증착면적은 줄어들었으며, 성장률은 전반적으로 증가하였다.
4. 증착시간에 따라 박막의 두께와 결정립의 크기는 증가하였다.

#### 참 고 문 헌

- [1] K. E. Spear, "Diamond-Ceramic Coating of Future", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, No. 2, pp. 171~191 (1989).
- [2] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, and R. H. Wentorf, Jr. "Man-Made Diamond", Nature, Vol. 176, pp. 51~55 (1955).
- [3] B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, and B. V. Derjaguin, "Vapor growth of diamond on diamond and other surface", J. Crystal Growth., 52, pp. 219~226 (1981).
- [4] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, and N. Setaka, "Vapor Deposition of diamond Particle from Methane", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 21, No. 4, pp. L183~185 (1982).
- [5] S. Aisenberg, J. Vac. Sci. Technol., A. Vol. 2, No. 2, pp. 369~371 (1984).
- [6] B. A. Blanks and S. K. Rutledge, J. Vac. Sci. Technol., Vol. 21, No. 3, pp. 807~814 (1982).
- [7] H. C. Tsai and D. B. Bogy, J. Vac. Sci. Technol., A. 논문, (1998).Vol. 5, No. 6, pp. 3287~3312 (1987).
- [8] K. Tankala and T. Debroy, J. Appl. Phys., Vol. 72, No. 2, pp. 712~715 (1992).

- [9] Y. Saito, K. Sato, H. Tannka, K. Fujita and S. Matsuda, J. Mater. Sci., Vol. 23, pp. 842~8 (1988).
- [10] A. Van der Drift, Philips Res. Reports., Vol. 22, pp. 267~274 (1967).
- [11] 이병수, "마이크로웨이브 플라즈마 화학기상성장법에 의한 다이아몬드 박막의 합성에 관한 연구". 인하대학교 공학석사학위. (1998).

---

## 저 자 소 개



이 병 수 (李 秉 洙)

1972년 2월 11일생. 1998년 인하대학교 전기공학과 졸업(석사). 2001년 인하대학교 전기공학과 박사수료

Tel : 032-860-7393 Fax : 032-863-5822

E-mail : leebsoo@intizen.com



이 덕 출 (李 憲 出)

1939년 1월 22일생. 1963년 인하대 전기공학과 졸업. 1966년 동 대학원 전기공학과졸업(석사). 1976년 나고야 대학교 전기공학과 졸업(공박). 1996년~1998년 인하대 공대 학장. 1998년 대한전기학회 회장. 1995년~ 현재 한림원 정회원.

1978년~현재 인하대 전기공학과 교수

Tel : 032-860-7393 Fax : 032-863-5822

E-mail : dclee@inha.ac.kr