

Diamond의 氣相合成

瀬 高 信 雄
無 機 材 質 研 究 所 長

Diamond의 氣相合成은 오래전부터 研究되어 왔으며, General Electric社의 研究 group이 高溫, 高壓하에서 金屬觸媒를 사용하여 diamond合成에 성공한 직후로부터 시작되었다. 최초로 diamond 氣相合成에 관한 研究를 발표한 것은 Union Carbide社의 Eversole (1960년)이며, 그후 이 研究는 Case Western University의 Angus (1964년)에 의하여 계속되었다. 또한 이 研究는 소련 모스크바의 物理學研究所의 Derjaguin (1972년)에 의하여 確認되었으며, Derjaguin은 현재까지 diamond 氣相合成에 관한 研究를 계속하고 있다.

최근, Derjaguin의 研究 group이 閉鎖系의 化學輸送法 (Chemical Transport) 각종 基板 (Silicon Wafer, 炭化物, W, Mo)의 表面에 diamond膜을 形成시켰음을 보고 하였으나, 그 合成裝置 및 상세한 合成條件은 발표하지 않았다. 같은 시기에 우리들은 독자적으로 熱 filament CVD 및 microwave plasma CVD법에 의해 diamond合成에 성공하였다.

熱 filament CVD에 의한 diamond 合成方法은 다음과 같다. Fig.1은 熱 filament CVD에

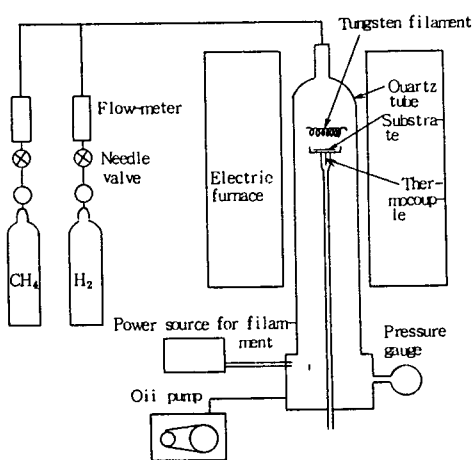


Fig.1 CVD apparatus by hot filament

Substrate temperature : 700-1000 °C
Methane gas concentration : 1 vol. %
Gas flow (H₂-CH₄) : 10-50 ml / min
Pressure in quartz tube : 20-40 torr
Tungsten filament temperature : 2,000 °C

의한 diamond 合成裝置이며, electrical furnace, reaction tube, vacuum pump, 反應 gas의 공급장치, tungsten filament의 power source 등으로 구성되어 있다. Methane과 水素의 混合 gas를 反應管의 위로부터 공급하며, 反應管內의 壓力은 vacuum pump와 needle valve로 制御하였다. 基板溫度는 外部의 加熱爐와 加熱된 tungsten filament로부터의 輻射熱로 調整한다. 基板의 溫度는 thermocouple로 측정하였으며, 이것은 基板의 平均溫度이므로 실질적으로 基板表面의 溫度는 thermocouple로 측정한 溫度보다 높게 된다. Tungsten filament와 基板과의 간격은 10

mm 정도이며, Tungsten filament 는 2,000°C로 加熱한다. Fig.1의 裝置를 이용한 典型的인 Diamond 合成條件은 다음과 같다.

- Substrate temperature : 700 ~ 1,000 °C
- Methane gas concentration : 1 vol. %
- Gas flow (H₂ - CH₄) : 10 ~ 50 ml / min
- Pressure in quartz tube : 20 ~ 40 torr
- Tungsten filament temperature : 2,000 °C

炭化水素 gas 를 熱分解 하면 黑鉛狀炭素가 析出하지만 上記의 方法으로 diamond 를 合成할 수 있었다. 이 方法의 특징은 methane 을 水素 gas 로 稀釋 (≤ 1 vol. %) 한 混合 gas 를 사용한 것, 基板上部 10 mm 위에 2,000°C로 加熱한 tungsten filament 를 설치한 것 등이다. 基板의 最適溫度는 900 °C 전후이며, methane 의 濃度는 1 % 정도, 全 gas 流量은 50 ml / min 이하, 反應管內의 壓力은 20 ~ 40 torr 로 유지하는 것이 바람직하다.

壓力 및 gas 의 濃度和 diamond 析出 영역과의 關係의 一例를 Fig.2 에 나타내었다.

이때 tungsten filament 는 2,000 °C로서 基板과의 間隔은 10 mm 이었다. Fig.2 의 (a) 는 diamond 가 析出하는 영역으로서, 좁은 영역에서 diamond 가 析出함을 알 수 있다. (b) 는 diamond 와 黑鉛狀炭素가 生成하는 영역이며, (c) 는 黑鉛狀炭素만 析出하는 영역이다.

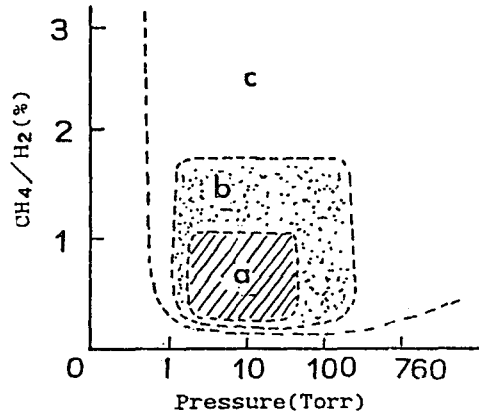


Fig.2 Showing deposition region of (a) diamond (b) diamond and graphitic carbon (c) graphitic carbon

Fig.3은 diamond 基板위에 diamond film 을 成長시킨 試料의 走査電子顯微鏡寫眞이며, 이때 diamond 基板은 (111) 면을 사용하였다.

새로운 diamond 析出相을 確認할 수 있으며, 基板과 析出した diamond 는 epitaxial growth 의 關係가 있다. 結晶質이 좋은 diamond 가 成長하기 위하여는 成長速度를 1μm/hr 정도로 할 필요가 있다.

Fig.4는 Silicon 基板 위에 成長한 diamond 粒子의 走査電子顯微鏡寫眞이다. 이 合成方法의 결점은 diamond 基體上에 diamond 膜을 形成시키기는 용이하지만 Silicon 基板 등 他의 基體表面에는 攪란한 것이다. Silicon 등의 基板 위에는 Fig.4와 같이 개개의 독립한 結晶粒子로 析出하는 것이 결점이다. Diamond 基體 이외의 基體에 diamond 膜을 形成시키기 위하여

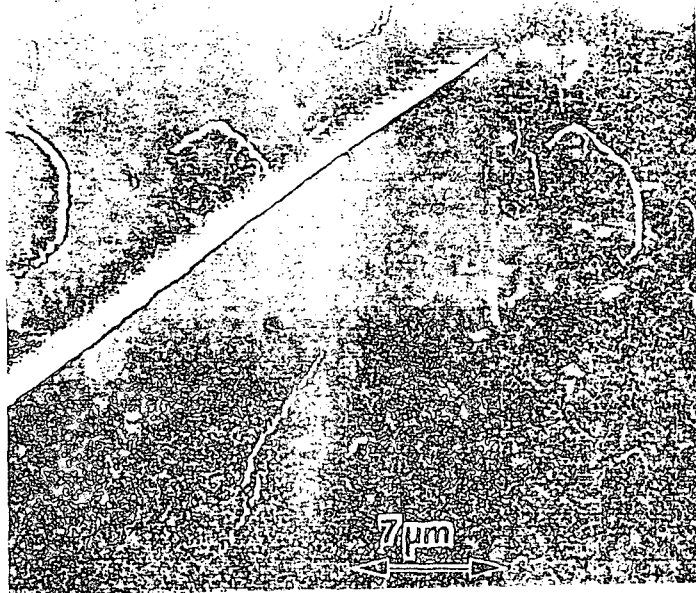


Fig.3 Scanning electron micrograph of the diamond film on the (111) plane of natural diamond.

는 基體의 表面處理가 필요하다. 가장 効果的인 方法은 diamond 혹은 立方晶窒化硼素와 같은 超硬物質의 微細한 粉末로서 機械的인 方法으로 基體表面에 微細한 상처를 내는 것이다.

Fig.4의 結晶粒子에 대한 電子線回折 結果를 Fig.5에 나타내었다. ring 형 pattern 이지만 明료한 pattern 이 나타남을 알 수 있다.

Table 1은 Fig.5의 電子線回折로부터 얻은 結果로서, 측정된 interlayer spacing의 값은 ASTM card의 diamond와 거의 일치하고 있다.

Fig.6은 molybdeneum 基板을 硬質의 微粒으로 表面處理를 하여 상처를 낸 후 膜을 形成시킨 試料의 走査電子顯微鏡寫眞이다. Polycrystalline film이 成長하였음을 알 수 있다.

이 合成方法에서, 基板과 tungsten filament 사이의 間隔을 10 mm 이상으로 넓히면 diamond의 成長速度는 급속히 저하한다. Tungsten filament를 加熱하지 않으면 基板의 溫度를 높히거나 methane의 濃度を 增加시켜도, diamond 혹은 黑鉛狀炭素도 析出하지 않는다. 이들 實驗事實은 加熱 tungsten filament가 diamond析出에 중요한 역할을 한다는 것을 말하고 있다.

Derjaguin 등은 閉鎖系의 化學輸送法에 의하여 diamond를 合成할때, 그 反應系에 있어서, 生成하는 原子狀水素의 濃도가 diamond의 成長速度에 영향을 미치는 것을 指適하였다. 이것은 diamond析出에는 原子狀水素가 중요한 역할을 한다는 것을 말해 주고 있다. 熱 filament



Fig.4 Scanning electron micrograph of diamond crystals grown on silicon wafer.

Table 1. Comparison of observed interlayer spacings with reported values.

Observed		Reported (ASTM6-675, Diamond)		
d(Å)	l	d(Å)	l/I ₁	hkl
2.06	s	2.06	100	111
1.26	s	1.261	25	220
1.08	s	1.0754	16	311
0.03	w	-	-	222
0.89 ₂	w	0.8916	8	400
0.81 ₈	m	0.8182	16	331
0.727	m	0.7280*		422
0.685	m	0.6864*		511,333
0.633	w	0.6305*		440
0.603	m	0.6029*		531

* Calculated from the reported value of $a_0 = 3.5667 \text{ \AA}$.

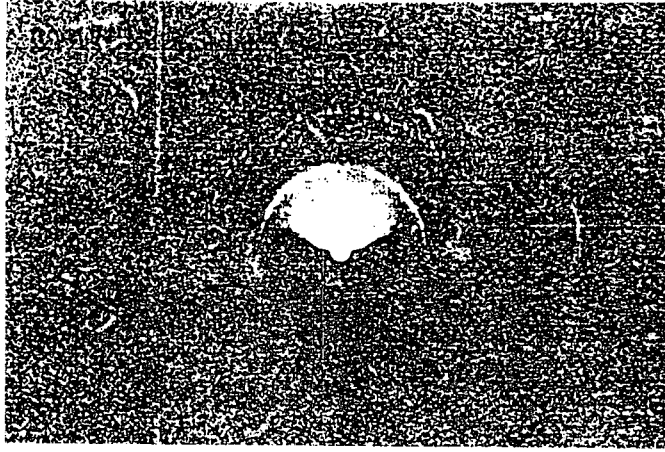


Fig.5 Reflection electron diffraction pattern of particles deposited on silicon wafer at 880°C under 32 Torr CH₄ (1%) - H₂.

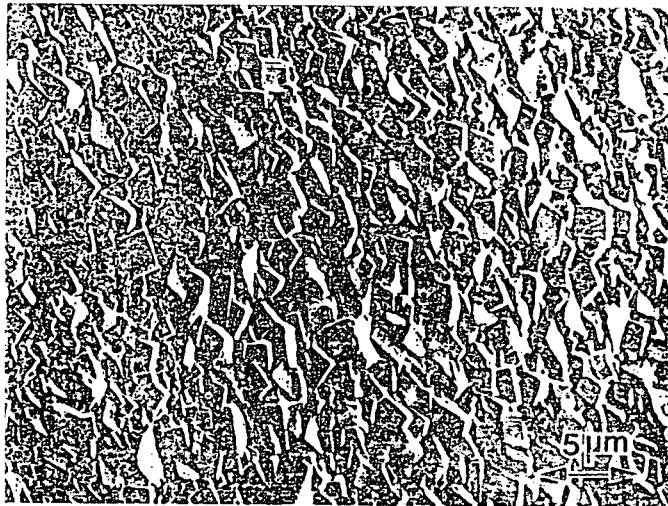


Fig.6 Scanning electron micrograph of the polycrystalline film grown on the molybdenum plate.

ent CVD에 있어서 methane 과 水素의 混合 gas가 2,000 °C로 加熱된 tungsten filament 의 위, 혹은 근방을 通過할때에 水素 gas가 解離하여 原子狀水素가 形成된다고 생각된다.

우리들은 熱 filament CVD에 의한 diamond 合成方法을 microwave plasma CVD法으로 發展시켰다. 그 배경에는 2가지 意味가 있다. 하나는 diamond의 合成에 미치는 原子狀 水素의 效果를 間接적으로 確認하는 것이다. 다른 하나는 이 方法으로 diamond 合成이 可能하다면 熱 filament CVD보다 長時間 안정하게 diamond를 育成하는 것이 可能하게 되며, 또한 成長速度를 上昇시킬 수 있는 可能性이 있다는 期待가 있었기 때문이다.

Table 2 는 각 溫度 (2200 'K, 2400 'K, 2800 'K)에서의 原子狀 水素의 량을 계산한 것으로, 각 溫度에서 壓力을 0.5, 0.1 및 0.04 atm으로 유지하였을때 熱平衡狀態에서의 原子狀水素의 량을 나타낸 것이다.

Table 2 . Calculated dissociation rate of hydrogen molecule at 2200 , 2400 and 2800 'K

Temperature K	Pressure atms	Atomic hydrogen %
2200	0.5	0.4
	0.1	0.9
	0.04	1.5
2400	0.5	1.2
	0.1	2.6
	0.04	4.2
2800	0.5	6.0
	0.1	11.5
	0.04	21.2

Microwave plasma 를 사용하므로서 原子狀水素의 percentage 를 높일 수 있기 때문에 diamond 成長速度를 빠르게 할 수 있을 것으로 생각된다. 만약 原子狀 水素가 diamond 成長速度에 중요한 역할을 한다면 microwave plasma 로서도 diamond 를 形成시킬 수 있을 것이다.

또한 原子狀 水素를 만들어 가면서 長時間 diamond 를 成長시킬 수 있다고 생각된다.

Microwave plasma 의 利點은 매우 좁은 영역에서 강한 plasma 를 발생시킬 수 있는 것이다. 高周波 plasma 는 plasma 영역이 확산하여 넓은 영역이 되지만 microwave plasma 는 그다지 확산하지 않는 것이 특징이다. 또한 水素, 窒素, 酸素 gas 등의 分子狀 gas 를 解離하여 이들의 原子種 (atomic species)를 形成하는 方法으로서 적당하며, ion 의 最大 energy 가 rf. plasma 에 비하여 현저하게 낮은 것이다. 이와 같은 특징이 있기 때문에 高周波 plasma 보다도 오히려 microwave plasma 를 선택하였다.

Fig.7 은 microwave plasma CVD에 의한 diamond 合成裝置이다. Microwave 發振機의 周波數는 2,450MHz 로서 가정용의 電子렌지와 같은 周波數를 사용하였다. Microwave 發振機의 出

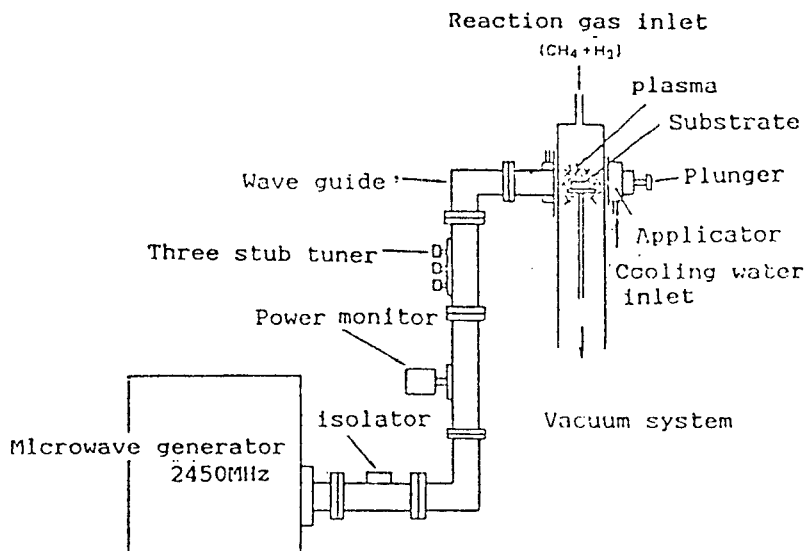


Fig.7 Diamond synthesis apparatus by microwave plasma CVD

Methane gas concentration: ≤ 1 vol. %

Gas flow(H_2-CH_4): 100ml/min

Pressure in quartz tube 20-40 torr

Substrate temperature: 800-1,000 °C

力은 導波管에 의하여 applicator 에 유도된다. Applicator 에 수직으로 石英管이 삽입되어 있다. 基板은 그 中心部에 設置되어 있다. Vacuum system 과 反應 gas 의 공급 裝置가 있지만, 이것은 앞에서 설명한 熱 filament CVD와 같은 方法이다. 위로부터 混合 gas ($H_2 - CH_4$) 를 흘려 주면서 vacuum system 과 valve 로 反應管내의 壓力을 조정한다. 基板은 특별히 加熱할 필요가 없다. 基板의 溫度는 microwave 發振機의 出力, 反應管內의 壓力 및 基板 支持臺로 사용하는 材料의 종류에 의존한다. 이 裝置의 결점은 基板의 溫度와 出力이 상관관계가 있는 것이다.

이 裝置를 사용하여 初期의 目的 대로 diamond 를 析出할 수 있었다. 典型的인 合成條件은 다음과 같다.

Methane gas concentration : ≤ 1 vol. %

Gas flow ($H_2 - CH_4$) : 100 ml/min

Pressure in quartz tube : 20 ~ 40 torr

Substrate temperature : 800 ~ 1,000 °C

이들 合成條件은 앞에서 설명한 熱 filament CVD의 경우와 매우 비슷하다. Gas flow ra-

te를 熱 filament CVD의 경우보다 상당히 높혀도 diamond 析出에는 영향이 없었다.

Microwave發振機의 出力 및 反應管의 壓力과 diamond의 析出 영역과의 관계를 Fig.8에 나타내었다. 이때 methane의 濃度는 1 vol.%로 하였다. Fig.8의 (c)부분은 plasma가 發生하지 않는 영역이며, (b)부분은 plasma가 조금 확산하여 反應管이 조금 가열되는 상태의 영역이다. 反應管의 直徑은 약 40 mm ϕ 이며, (a)부분에 나타낸 溫度는 高純度 alumina를 燒結한 基板의 溫度이다. Diamond가 상당히 좁은 영역에서 析出함을 Fig.8로부터 알 수 있다. 壓力, methane의 濃度, 溫度 등이 熱 filament CVD의 경우와 매우 유사한 것이 興味있는 점이다.

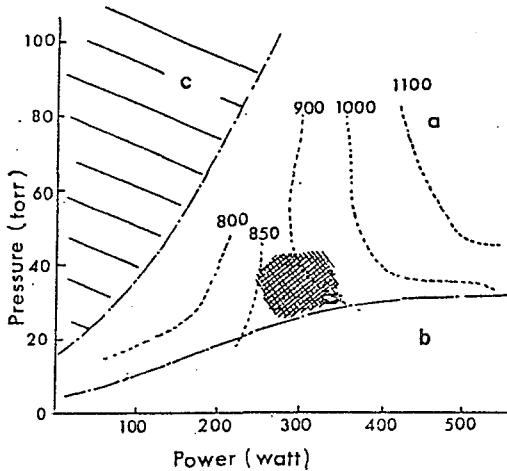


Fig.8 Showing the region of (a) generating plasma (b) with slightly spread (c) out of plasma.

Fig.9는 graphite의 C면 (A사진)과 silicon의 (111)면 (B사진)위에 成長한 diamond 粒子의 走査電子顯微鏡寫眞이다. 역시 粒子形態가 熱 filament CVD의 경우와 비슷하며, diamond 이외의 基板을 사용한다면 結晶粒子로서 成長함을 알 수 있다.

Fig.9는 graphite의 C면 (A사진)과 silicon의 (111)면 (B사진)위에 成長한 diamond 粒子의 走査電子顯微鏡寫眞이다.

역시 粒子形態가 熱 filament CVD의 경우와 비슷하며, diamond 이외의 基板을 사용한다면 結晶粒子로서 成長함을 알 수 있다.

처음의 目的 대로 diamond가 析出하였지만 結晶質이 좋은 diamond를 만들기 위해서는 成長速度를 1 $\mu m/hr$ 정도로 할 필요가 있다.

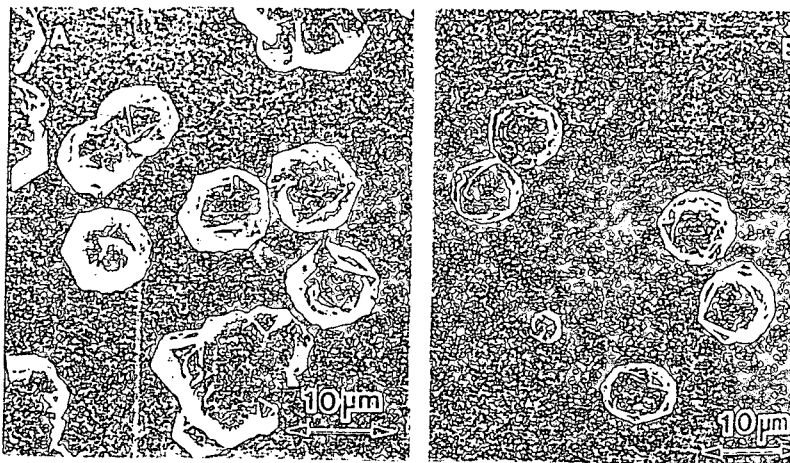


Fig.9 Effect of substrates at 900°C under 30 Torr, CH₄/H₂ : 0.5%, flow rate : 90 ml/min. (a) graphite of single crystal (b) silicon wafer.

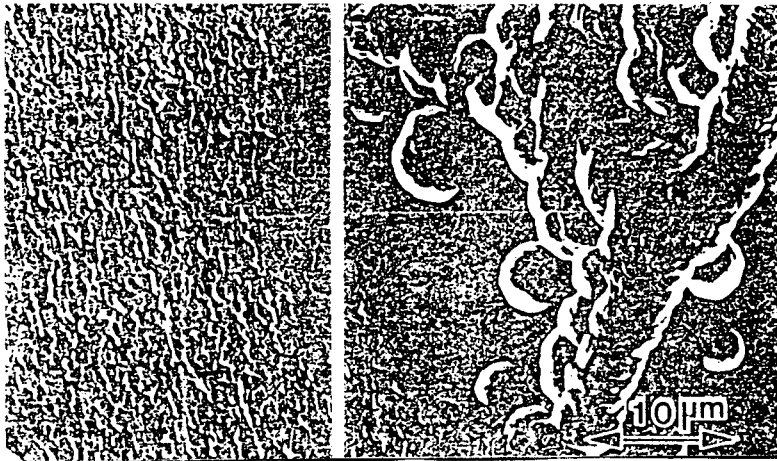


Fig.10 Scanning electron micrograph of diamond obtained on silicon wafer (a) surface treatment (b) untreated. Substrate temperature : 860 °C. CH₄ / H₂ : 1 %. Total pressure : 35 Torr. Flow rate : 100 ml/min

Fig.10 은 Silicon 基板위에 成長한 diamond 의 走査電子顯微鏡寫眞이다. (A)는 基板表面을 處理한 것이며, (B)는 表面處理를 하지 않은 것이다. Microwave plasma CVD 法으로 diamond 基板 이외의 基板에 diamond 膜을 形成시키기 위하여는 表面處理를 해야 함을 알 수 있다.

Fig.11 은 silicon 基板위에 成長한 diamond 의 X-線回折 pattern 이다. 이 pattern 으로부터 얻은 格子定數는 ASTM card 의 diamond 와 거의 일치한다.

지금까지의 研究結果와 이것에 관련된 文獻으로부터 얻은 diamond 의 析出 process 를 정리하여 Fig.12 에 나타내었다. 反應 gas 는 hydrocarbon 과 水素 gas 의 混合 gas 를 사용한다. Hydrocarbon 은 주로 methane 을 사용하였지만, 이외에 ethane, ethylene, butane 등도 사용할 수 있다. 단지 水素와의 濃度比는 carbon 數에 따라 hydrocarbon 의 濃度를 저하시키지 않으면 안된다.

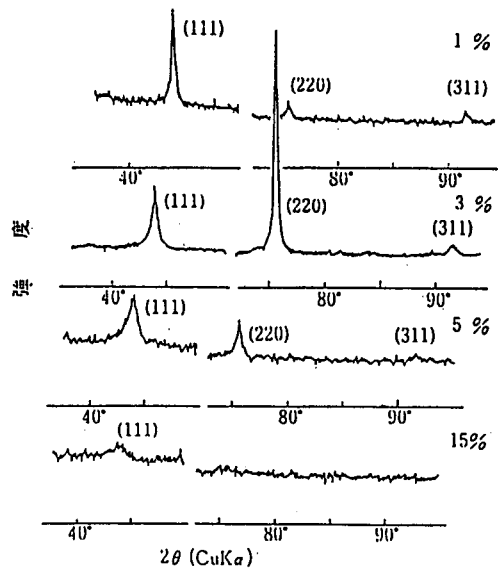


Fig.11 X-ray diffraction patterns of the film on the silicon wafer deposited at methane concentration of 1-15%.

熱 filament CVD의 경우에는 熱的인 方法으로 解離하여 原子狀 水素를 만든다. Microwave plasma CVD의 경우는 放電中에 生成하고 있는 high energy의 electron의 충돌에 의해 hydrogen을 解離시켜 原子狀 水素를 만들고 있다. 이외에 觸媒的인 方法이 있으나 이 方法은 아직 사용되고 있지 않다. 原子狀 水素와 hydrocarbon이 反應하여 低分子의 radical (예로서 methyle radical)이 形成된다고 생각 한다. 이외에 이 radical은 熱 filament CVD에서 加熱된 tungsten filament를 통과할때 生成할 가능성도 있다. 이 hydrocarbon radical은 加熱된 表面에서 熱分解하게 된다. 왜 radical를 形成시키는 것이 필요한가를 예를 들어 설명하면 다음과 같다. Methane gas는 800 °C로부터 分解가 시작되지만 상당히 分解速度가 느리다. 이 分解速度를 촉진시키기 위하여는 1,200 °C 이상의 溫度로 加熱하여야 한다. 그러나 1,200 °C의 溫度는 diamond가 眞空中에서도 黑鉛化를 일으키는 溫度이다. 따라서 1,100 °C 등의 溫度에서 hydrocarbon을 熱分解시키기 위해서는 이와같이 energy가 높은 radical을 形成시켜야만 한다. 表面에서 熱分解하여 生成한 carbon으로부터 diamond 혹은 黑鉛狀炭素가 만들어진다. 이것은 黑鉛이 안정한 영역이기 때문에 당연히 黑鉛狀炭素가 生成한다. 이와같이 黑鉛狀炭素와 diamond가 동시에 析出하면 diamond가 연속적으로 成長하는 것은 阻害된다.

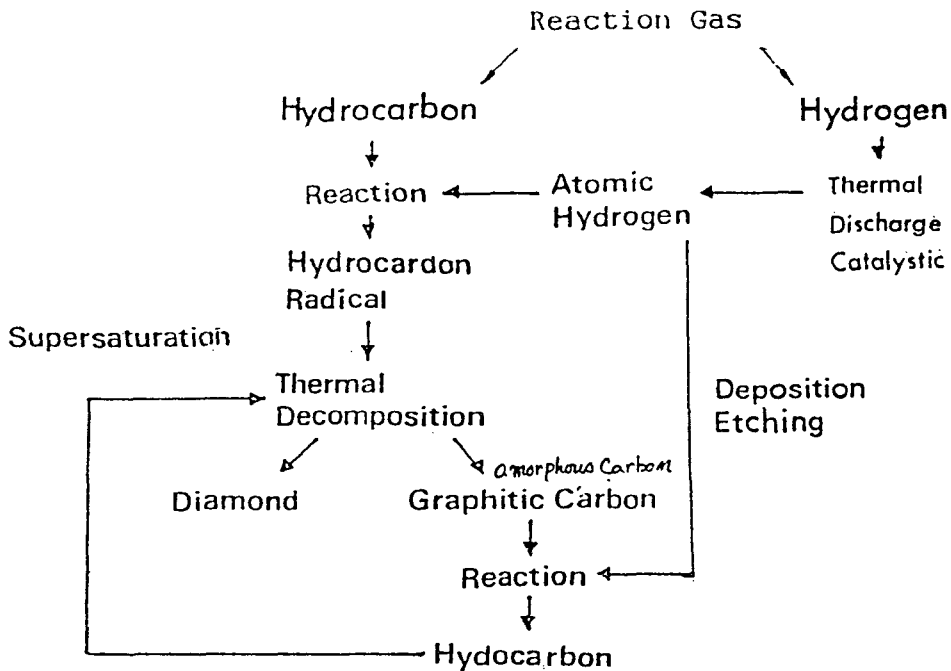


Fig.12 Process of diamond synthesis

이 때문에 黑鉛狀炭素를 제거하지 않으면 안된다. 제거되는 작용에는 原子狀 水素가 중요하다. 예를 들면 흑연을 水素 gas 로 methanation 할때의 活性化 energy 는 50 ~ 80 Kcal /mol 정도가 필요하지만 原子狀 水素의 경우에는 7 ~ 9 Kcal /mol 이 필요하므로 低溫에서 黑鉛狀 炭素가 제거된다. 原子狀水素와 黑鉛狀炭素가 反應하여 methane gas 가 生成하며 이것이 表面에서 또 熱分解한다. 이와같은 cycle 을 반복하면서 diamond 가 生成한다고 생각한다. 表面에서 deposition 과 동시에 etching 이 일어난다. 이상에서 설명한 것처럼 diamond 合成方法은 熱 filament CVD 로부터 microwave plasma CVD 로 展開하여 diamond 가 析出하는 것이 明確하게 되었다.

Diamond 의 氣相合成은 世界の 數個所의 研究所에서 確認되어 오고 있다. 從來 diamond 의 合成에는 高溫, 高壓이 必須條件으로 생각되어 왔지만, 이 說은 점점 무너져 가고 있다. Diamond 의 核生成에 관하여는 아직 解明되어 있지 않다. 熱 filament CVD, microwave plasma CVD 에 의한 diamond 合成方法도 아직 여러가지 문제점이 있으며, 金후 더 우수한 合成方法으로 發展할 것이라고 생각한다.