

마이크로파 플라즈마의 광방출 스펙트럼

박상현* 구호근* 심정봉** 김경환* 박재운* 이덕출**
*경남대학교, **인하대학교, *마산대학, **한국전력

optical emission spectra of microwave plasma

Sang-Hyun Park*, Hyo-Keun Gu*, Jung-Bong Sim**, Kyoung-Hwan Kim*, Jae-Yoon Park*, Duck-Chool Lee**
*Kyungnam Uni., **Inha Uni., *Masan Coll., **Kepco.

Abstract - The optical spectra of microwave plasma by four kinds of gases(N₂, N₂-CH₄, H₂-CH₄ and Air-CH₄) have been measured for investigating 388.4(nm) peak which has the same intensity as H_α(656.4(nm)) peak .

A 388.4(nm) peak by N₂ plasma, N₂-CH₄ plasma and Air-CH₄ plasma may be CN peak because it is with 337.1, 357.8 and 316.0(nm) peaks by N₂. And a 388.4(nm) peak by H₂-CH₄ plasma without by N₂ 337.1, 357.8 and 316.0(nm) peaks may be CH peak.

In the investigation results for optical spectra by H₂-CH₄ plasma and H₂-CH₄-O₂ plasma, the density of hydrogen atom was increased because oxygen decompose hydrogen molecules in H₂-CH₄ plasma with oxygen. These hydrogen atom decompose CH₄ and increase CH radical. And the crystalline of deposited diamond was good and the growth rate increased.

의 종류를 규명하고, 둘째, H₂-CH₄와 H₂-CH₄-O₂로부터 실리콘기판 위에 다이아몬드를 성장시키고 성장된 다이아몬드와 방출스펙트럼과의 관계를 고찰하였다.

2. 본 론

2.1 실험장치 및 실험방법

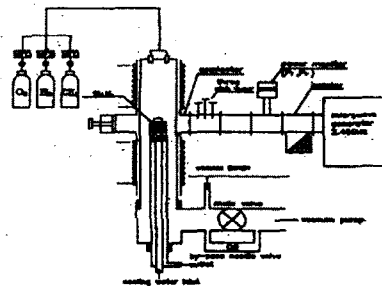


그림1. 실험장치 개략도

1. 서 론

다이아몬드의 기상합성법(chemical vapor deposition, CVD)은 기체상태의 탄소와 그 활성종들을 고체상태의 정방정(정육각형) 탄소결정으로 즉 다이아몬드로 변환시키는 것이다. 다이아몬드CVD에서 가스조성을 조사하는데 사용되는 기술은 샘플추출법, 물리적 프로브법, 광학적 프로브법으로 대별할 수 있다. 샘플추출법에는 GC, MS, MI-FTIR가 있으며, 이들 기술의 장점은 순간적으로 많은 종들을 검출할 수 있는 능력이 있다는 것이다. 물리적 프로브법은 간단하지만 랭뮤어프로브로 전자온도를 측정하고, 열전대로 가스온도를 측정하며, 기체 속으로 프로브를 삽입하여 측정하는 방법이다. 광학적 프로브법은 열, 소리, 대전된 종의 생성이나, 주변으로부터 방출, 산란, 전달되는 광자처럼 측정할 수 있는 성질의 변화를 유도하거나, 관측하는데 사용된다. 일반적으로 광학적 검출기에 사용되어지는 프로세스에 따라 분류하면, OES(optical emission spectroscopy), LIF(laser-induced fluorescence), REMPI(resonance enhanced multi photon ionization), FTIR(Furier transform infrared spectroscopy), IR-DLAS(infrared diode laser absorption spectroscopy), CARS(coherent anti-stokes Raman spectroscopy), THG(third-harmonic generation)으로 나눌 수 있다. 광학적 방법은 안정된 분자는 물론이고 과도적인 종들을 검출할 수 있으며, 흡수 또는 방출 밴드의 특성으로 생성되는 화합물을 결정할 수 있고, 내부 회전이나 진동상태에 의한 종들의 온도, 상대적인 또는 절대적인 농도를 결정하는데도 사용된다.

본 연구에서는 마이크로파 플라즈마CVD법으로 메탄, 수소, 산소의 혼합가스를 사용하여 실리콘 기판 위에 다이아몬드박막을 성장시킬 때 반응기로부터 방출되는 광을 OES 장치로 측정하였다. 첫째, 388.4(nm)에 나타나는 방출선

실험에 사용한 2.45GHz, 1.5KW 마이크로파 플라즈마 CVD장치의 개략도는 그림 1과 같다. 석영반응관의 직경은 50mm이고, 길이는 400mm이며, 반응관 내부에 있는 기판지지대의 상부는 직경 25mm의 Si₃N₄봉, 하부는 직경25mm의 구리봉으로 되어있고, 그 내부에 냉각수가 순환하게 되어있다. 반응관에 유입되는 각종 가스의 유량은 MFC(mass flow controller, Ueshima, 5850TR)로 조절하였고, 반응관내의 압력은 디지털진공계(digital vacuum gauge, Okano, VA 2076)로 측정하였다.

반응관 내 활성종의 평가에는 OES장치를 사용하였으며, 이 장치는 미국 Action Research Corporation이 제작한 SpectraPro-300i 단색화장치(monochromator), PMT디텍터(photomultiplier tube), PMT전원, 광파이버 번들(fiber optic bundle), 컴퓨터 및 수광용 실리콘 렌즈 등으로 구성되어 있다. 본 실험은 다이아몬드합성 등 플라즈마CVD법에 의한 공정에서 반응기내의 플라즈마영역에 존재하는 활성종을 검출하고 조절하기 위한 기초연구로서 진행되었다. 플라즈마의 발광이 강력하여야만 활성종이 검출될 수 있기 때문에 반응관의 압력을 10torr 이상 증가시킬 수 없었고, 메탄을 주입한 상태에서는 반응관 벽에 탄화물이 증착되어 PMT의 수광량이 감소되기 때문에 반응관의 압력을 5torr이하에서 실험하였다.

분광실험에서는 가스에 함유된 불순물의 영향이 매우 크게 나타나기 때문에 가스의 순도는 매우 중요하다. 본 실험에서 사용한 수소의 순도는 5N이고, 메탄의 순도는 3N이며, 산소의 순도는 5N, 질소의 순도는 3N이었다.

메탄과 수소의 혼합가스로부터 실리콘 기판 위에 다이

아몬드막을 성장시킬 때, 소량의 산소 첨가효과를 조사하는데 사용된 실리콘기판은 실리콘웨이퍼(100)면을 $10 \times 10\text{mm}$ 로 절단한 후 $1\mu\text{m}$ 의 다이아몬드페스트로 연마하여 사용하였고, 기판온도는 광고온계 (spot thermometer, TR-630)로 측정하였다. 실리콘기판 위에 성장된 다이아몬드박막의 표면은 주사형전자현미경 (scanning electron microscope: SEM)으로 관찰하였다.

2.2 실험결과 및 고찰

그림 2는 석영반응관에 $60(\text{sccm})$ 의 수소가스를 주입하여 반응관의 압력을 $5(\text{torr})$ 로 유지하고, 마이크로파 방전전력을 $400(\text{W})$ 로부터 $1000(\text{W})$ 까지 변화시킬 때 반응관으로부터 방출되는 스펙트럼을 OES로 조사한 결과이다.

$656.4(\text{nm})$ 의 H_{α} 와 $486.3(\text{nm})$ 의 H_{β} 는 방전전력의 크기에 비례하여 비교적 큰 감도로서 검출되지만, $434.2(\text{nm})$ 의 H_{γ} 는 방전전력이 작은 $400(\text{W})$ 와 $600(\text{W})$ 에서는 흔적을 겨우 발견할 정도로 매우 미약하였다. $250(\text{nm})$ 부근의 완만한 피크는 H_2 의 피크로 판단되고, 또한 방전전력이 $900(\text{W})$ 이상에서는 $251.7(\text{nm})$, $288.3(\text{nm})$ 에 피크가 나타났으며, 이는 석영반응관으로부터 방출되는 Si원자의 피크로 생각된다.

메탄과 수소의 혼합가스로 기판 위에 다이아몬드를 성장시킬 때 원자상 수소의 역할은 메탄을 분해하여 다이아몬드의 성장을 촉진시키고, 다이아몬드이외의 비정질 탄소성분과 흑연상 탄소성분을 억제시키기 때문에 원자상 수소를 많이 생성되도록 하여, 기판 위에 성장되는 다이아몬드의 결정성을 좋게 하는데 중요한 역할을 한다. 따라서 원자상 수소의 생성만을 고려한다면 마이크로파의 방전전력을 높이는 것이 바람직하다고 생각된다.

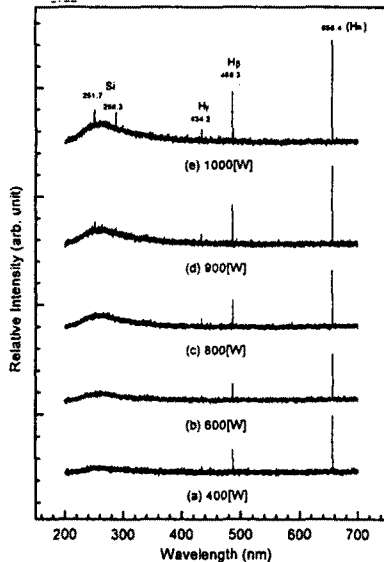


그림 2. 방전전력에 따른 수소플라즈마의 방출스펙트럼

그림 3은 수소유량 $10(\text{sccm})$ 과 메탄유량 $5(\text{sccm})$ 의 혼합가스로 반응관압력을 $1(\text{torr})$ 로 유지하고, 마이크로파 전력을 $500(\text{W})$ 로 인가할 때 반응관으로부터 방출되는 스펙트럼을 조사한 것이다.

656.4 , 486.3 , $434.2(\text{nm})$ 에 나타난 피크는 각각 수소원자의 H_{α} , H_{β} , H_{γ} 의 방출선으로 판단되며, $516.7(\text{nm})$ 와 $463.6(\text{nm})$ 에 나타난 피크는 C_2 방출선

으로, 그리고 $431.4(\text{nm})$ 에 나타난 피크는 CH의 방출선으로 생각된다. 그러면 $656.4(\text{nm})$ 의 H_{α} 방출선과 비슷한 감도를 갖는 $388.4(\text{nm})$ 에 나타난 피크는 어떤 방출선일까?

가능성이 가장 높은 CH의 $3900(\text{\AA})$ system, $B^2\Sigma - X^2\Pi$ 의 방출선일까? 아니면 CN의 violet system, $B^2\Sigma - X^2\Pi$ 의 방출선일까?

만약 CN이라면 질소는 어디에서 방출된 것일까?

가스 공급계와 반응관의 leak 때문일까?

이러한 여러 가지 의문을 해결하기 위하여 N_2 와 N_2-CH_4 및 Air- CH_4 의 플라즈마에서 방출되는 스펙트럼을 조사하였다

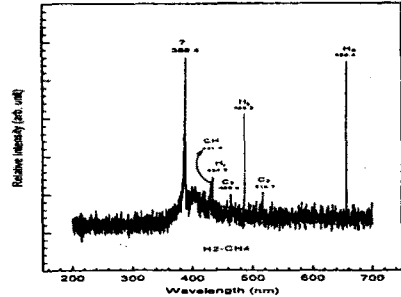


그림 3. H_2-CH_4 플라즈마의 방출스펙트럼

그림 4의 (a)는 $43(\text{sccm})$ 의 N_2 를, (b)는 $43(\text{sccm})$ 의 N_2 와 $1(\text{sccm})$ 의 CH_4 로 반응관의 압력을 각각 $5(\text{torr})$ 로 유지하여 $600(\text{W})$ 의 마이크로파 방전전력을 인가할 때 방출되는 스펙트럼을 조사한 것이다.

N_2 플라즈마인 (a)와 N_2-CH_4 플라즈마인 (b)를 비교하면, N_2 플라즈마에서 매우 미약한 $388.4(\text{nm})$ 의 방출선은 N_2-CH_4 플라즈마에서는 대단히 크게 나타나고, 282.0 , 295.4 , 316.0 , 337.2 , $357.7(\text{nm})$ 등 대표적인 방출선들은 변화가 거의 없다는 것을 알 수 있었다.

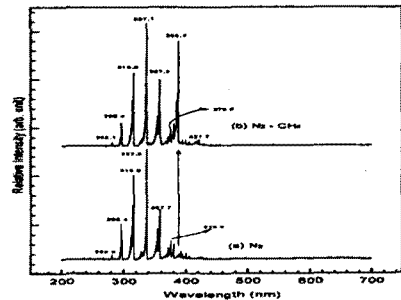


그림 4. N_2 , N_2-CH_4 플라즈마의 방출스펙트럼

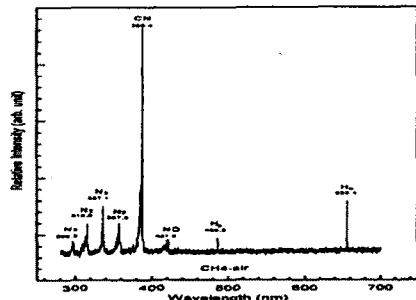


그림 5. Air- CH_4 플라즈마의 방출스펙트럼

그림 5는 공기 7(sccm)과 CH₄ 5(sccm)의 혼합가스로 반응관의 압력을 1.0(torr)로 유지하고, 500(W)의 방전전력을 인가할 때 방출되는 빛의 스펙트럼을 나타낸 것이다.

CH₄의 분해로 생성된 656.4(nm)의 H_α와 486.3(nm)의 H_β의 방출선이 있으며, 296.3, 316.0, 337.1, 357.8(nm)의 방출선은 N₂의 second positive system, C³P_u-B³P_g에 기인된 방출선으로 판단되며, 421.8(nm)의 방출선은 388.4(nm)의 방출선에 비하여 감도가 너무 작기 때문에 CN의 violet system, B²Σ-X²Σ에 기인된 방출선으로 볼 수 없고, 공기중 산소와 질소가 결합하여 생긴 NO의 β system, B²Π-X²Π에 기인된 것으로 판단된다. 388.4(nm)의 큰 방출선은 그림 4-(a)의 N₂분자의 방출선이 있는 것으로 보아, CN의 violet system, B²Σ-X²Σ에 기인된 방출선으로 판단된다.

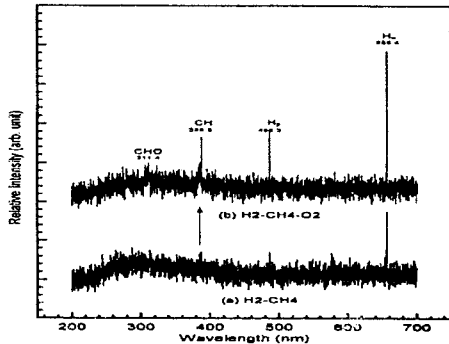


그림 6. H₂-CH₄와 H₂-CH₄-O₂의 방출스펙트럼

그림 6은 H₂-CH₄ 플라즈마와 H₂-CH₄-O₂ 플라즈마의 방출스펙트럼의 차이를 조사한 것이다. 반응조건은 반응관 압력을 5(torr), 마이크로파 방전전력을 800(W)로 하고, (a)에서는 H₂를 60(sccm), CH₄를 1.8(sccm)로 하였고, (b)에서는 H₂를 60(sccm), CH₄를 3(sccm), O₂를 2(sccm)로 하였다.

기판지지대에 부착되어 있는 각종 이물질로 인한 반응관 내의 오염을 방지하기 위하여 기판지지대를 매우 낮게 하였고, 실리콘기판을 삽입하지 않았다. H₂-CH₄ 플라즈마의 스펙트럼에서는 H_α와 H_β의 방출선은 명확하게 나타났지만, 388.5(nm)의 CH방출선은 매우 적게 나타났다. H₂-CH₄-O₂ 플라즈마에서는 H_α와 H_β 그리고 388.5(nm)의 CH의 방출선들이 H₂-CH₄ 플라즈마에 비하여 매우 증가되었고, 311.4(nm)에선 CHO의 방출선이 나타났다.

그림 6의 (a)와 (b)를 비교하면 산소첨가가 활성종의 생성에 미치는 영향을 추론할 수 있다.

H₂-CH₄ 플라즈마에 산소를 첨가할 때, 원자상 수소의 농도가 증가하는 것은 다음과 같은 반응의 결과로 생각된다.

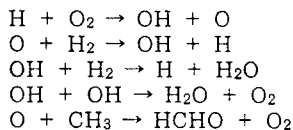


그림 7-(a) H₂-CH₄는 60(sccm)의 H₂와 1.2(sccm)의 CH₄로부터, 그림 7-(b) H₂-CH₄-O₂는 60(sccm)의 H₂와 1.2(sccm)의 CH₄에 0.5(sccm)의 O₂를 첨가한 H₂-CH₄-O₂로부터, 각각 실리콘기판 위에 10시간 성장시킨 다이아몬드의 표면형태를 전자현미경으로 관찰한 것이다. 이 때 반응관의 압력은 5(torr)이고, 마이크로파 방전전력은 1000(W)이며, 기판온도는

약 690°C이었다.

7-(a)는 막형태를 이루는 부분의 사진이며, 다이아몬드 전구체인 구형입자에서 (100)면이 여러 방향으로 발달하는 과정에 있으며, 비정질성분이 많이 함유된 것으로 보인다. 즉 양초로 모형을 만들어 놓은 것과 같은 형상이다. 그림 7-(b)도 막형태를 이루는 부분의 사진으로 (111)면이 매우 잘 발달된 전형적인 다이아몬드막의 형태를 가지고 있다. 산소를 첨가하지 않은 것은 (100)면이 지배적이지만, 산소를 첨가한 그림 7-(b)는 (111)면이 지배적이다.

마이크로파 플라즈마 CVD법으로 다이아몬드막을 성장시킬 때 반응관의 압력을 40~80(torr)로 성장시키는 것이 일반적이는데 비하면 5(torr)에서 성장된 다이아몬드가 결정성이 좋은 (111)면으로 구성되는 것은 그림 6-(b)의 스펙트럼과 같이, 산소를 첨가함에 따라 원자상 수소의 농도가 증가되어, 비다이아몬드상 탄소성분을 예칭하여 성장되는 다이아몬드의 결정성을 좋게 하며, 예칭된 비다이아몬드상 탄소성분은 분해되어 다이아몬드의 전구체로 작용하기 때문에 성장률이 증가하게 된다.

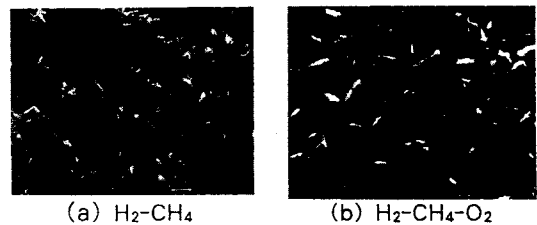


그림 7. 실리콘기판 위에 성장된 다이아몬드

3. 결 론

수소유량 10(sccm)과 메탄유량 5(sccm)의 혼합가스로 반응관압력을 1(torr)로 유지하고, 마이크로파 전력을 500(W)로 인가할 때 반응관으로부터 방출되는 스펙트럼 중 656.4(nm)의 H_α방출선과 비슷한 감도를 갖는 388.4(nm)에 나타난 피크는 어떤 방출선인지를 조사하기 위하여 N₂와 N₂-CH₄, H₂-CH₄ 및 Air-CH₄의 플라즈마에서 방출되는 스펙트럼을 조사하였다. N₂, N₂-CH₄와 Air-CH₄의 플라즈마 방출선에서 나타나는 스펙트럼은 N₂의 방출선인 337.1, 357.8, 316.0(nm)의 스펙트럼과 공존하므로 388.4(nm)의 방출선은 CN의 방출선이라 평가할 수 있고, H₂-CH₄플라즈마에서는 N₂의 방출선들이 나타나지 않고 388.4(nm)의 방출선만이 존재하므로 CH의 방출선이라 평가되어야 한다.

반응관압력 5(torr), 반응시간 10시간 및 마이크로파 방전전력을 1000(W)로 설정하고, H₂-CH₄ 플라즈마와 H₂-CH₄-O₂ 플라즈마로부터 실리콘기판 위에 다이아몬드를 성장시킬 때 방출되는 스펙트럼을 조사한 결과, H₂-CH₄ 플라즈마에 산소를 첨가하면 수소분자들이 대부분 원자상수소로 분해되어 원자상 수소의 밀도가 증가되고, 증가된 이 원자상수소는 CH분자를 분해시키기 때문에 CH의 래디칼이 증가된다. 따라서 성장되는 다이아몬드의 결정성이 좋아지고, 성장률도 증가되는 것으로 판단된다.

[참 고 문 헌]

- [1] 다이아몬드 薄膜技術, 頼高信雄, 綜合技術センター, 59, (1988)
- [2] H. R. Thorsheim and J. E. Butler, Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology, John Wiley & Sons, Inc., (1994)
- [3] R.W.B. Pearse & A.G. Gaydon, The identification of molecular spectra, Fourth Edition, (1976)