

RF 플라즈마를 이용한 다이아몬드 박막의 제조

신재균, 현준원

응용물리학과, 단국대학교, 서울시 용산구 한남동 산8, 140-714

Fabrication of Diamond Thin Films using RF Plasma

J. G. Shin, J. W. Hyun

Dankook Univ. Dept. of Applied Physics, Hannamdong Yongsan Seoul,
 Korea 140-714

Abstract

Deposition of diamond on silicon substrates has been performed by RF HPCVD (Helicon Plasma Chemical Vapor Deposition) from methane-hydrogen gas mixtures. Growth properties and the deposition conditions have been studied as functions of substrate temperature (750°C ~ 850°C). Si p-type (100) wafers were used as a substrate. The characterizations of the gained thin films by SEM, AFM and Raman scattering are diamond crystallites which include disordered graphite.

1. 서 론

1955년 미국의 제네럴 일렉트릭스 (General Electric)가 고온·고압법에 의한 합성 다이아몬드 제조에 성공한 이후 미국의 Angus, Eversole 등은 CVD에 의한 다이아몬드 호모에피택시 성장이 가능하다는 것을 보고하였다.^{1,2)} 일본의 무기재연 (無機材研)은 열 필라멘트 CVD법에 의해 실리콘 위에 다이아몬드를 합성하였고, 더 나아가 마이크로파 플라즈마 CVD법으로 확장시켰다.³⁾ 1980년대 초 Whitmell, Ojha 등은 플라즈마로 탄화수소를 분해하여 이온종을 기판에 성막하는 플라즈마 CVD법을 성공하였다.^{4,5)}

CVD (화학기상증착)법에 있어서 박막의 성장은 기체원료들의 화학반응을 통해 고체재료를 합성하는 공정이다. 화학기상증착을 위해서는 고온의 상태가 필요하게 되는데, 1970년대 중반부터 플라즈마를 이용하여 보호피막이나 반도체 제조를 위한 박막 등이 증착되고 있다.⁶⁾ 박막코팅 기술은 크게 물리증착 (PVD) 기술과 화학증착 (CVD) 기술로 구별할 수 있으며, 현재 다이아몬드 박막 제조를 위해 CVD법이 이용되고 있다. 다이아몬드 박막은 세라믹 박막, 반도체 재료 등에 비해 경도, 내마모성, 열전도도 및 반도체 특성 등이 매우 우수하나, 하드 코팅 (hard coating)의 경우 그 밀착력이 매우 떨어지고, 균일한 대면적 증착층을 얻는데 무

척 제한되어 있다. 따라서 균일한 대면적 다이아몬드 박막을 제조하기 위해 RF HPCVD (Helicon Plasma Chemical Vapor Deposition) 장치를 제작하였으며, 다이아몬드 증착에 큰 영향을 미치는 반응온도와 기판 사전처리에 따른 부분별 결정 성장에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 RF HPCVD 장치를 사용하여 다이아몬드 박막을 합성하였다. 그림 1에서와 같이 RF HPCVD 시스템은 크게 반응챔버 (plasma generation tube), 증착챔버 (deposition chamber), 가스 주입라인 (gas inlet line), 펌핑 시스템 (pumping system)으로 구별된다. 기판으로는 Si p-type (100) wafer를 사용하였고, 다이아몬드 핵생성 밀도를 증가시키기 위해 전처리는 3 μ m, 6 μ m의 다이아몬드 분말을 사용하여 표면처리 하였으며, 시간을 변화시켜 최적의 실험조건을 알아보았다. 또한 기판내의 산화막을 제거하기 위해 HF에 10초간 산세하였다. 기판은 반응기 내로 장입 전에 D. I. water를 사용하여 60 $^{\circ}$ C에서 20분간 초음파세척 후 질소로 건조하였다. 원료가스로는 H₂와 CH₄를 사용하였으며, 기판온도는 750 $^{\circ}$ C에서

850 $^{\circ}$ C까지 변화시켰다. RF 출력은 800W, 증착시 반응기 내의 압력은 0.2 torr로 고정하였다. 제조된 박막의 표면현상 변화는 SEM (Scanning Electron Microscope)을 이용하여 관찰하였고, 다이아몬드 박막의 표면상태 및 거칠기를 관찰하기 위해서 AFM (Atomic Forces Microscope)을 사용하였다. 또한 성장된 박막의 특성분석을 위해 Raman spectra를 사용하였다. Table 1은 상세한 박막 증착 조건을 보여준다.

Table 1. Diamond thin film deposition condition

RF power (W)	800
증착압력 (torr)	0.2
기판온도 ($^{\circ}$ C)	750-850
중심자장 (G)	300
가스유입율 (sccm)	H ₂ - 196
	CH ₄ - 4

3. 결과 및 고찰

온도의 변화에 따라서 합성된 다이아몬드 박막의 SEM 사진은 그림 2의 a)와 b)와 같다. 그림 2에서 합성된 다이아몬드 박막은 얇고, 둥근 달걀 형태의 모양을 하고 있음을 알 수 있다. 이것은 일반적인 RF 플라즈마 CVD 법에 의해 합성된 다이아몬드 박막으로 Meyer 등이 유도 결합형 RF 플라즈마 CVD 방법으로 합성한 결과와 매우 유사하다.^{7,8)} 이들은 800 $^{\circ}$ C 이상에서 달걀모양의 입자가 생성되며, 이 입자들이 Auger microprobe analysis 결과 다이아몬드라고 보고하였다. 그림 2의 a)는 750 $^{\circ}$ C에서 합성된 박막의 SEM 사진으로 둥근 달걀모양의 입자 및 아주 작은 미세 입자들을 포함하고 있다. 그림 2의 b)는 850 $^{\circ}$ C에서 합성된 다이아몬드 박막으로 둥근 모양의 입자가 띄엄띄엄 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 기판 온도의 상승 및 수소화 처리에 의해 sp² 결합을 갖는 흑연구조가 깨어지고, sp³ 결합을

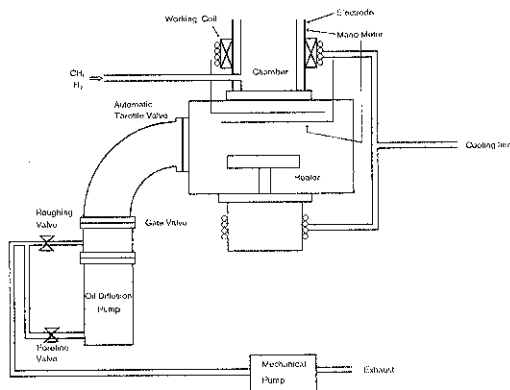
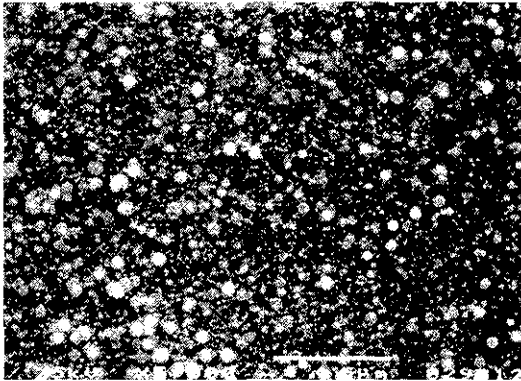
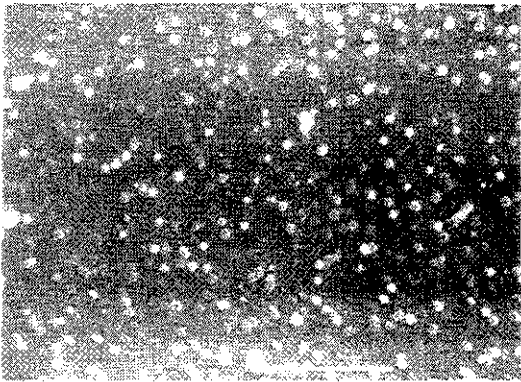


Fig 1. Schematic diagram of RF HPCVD



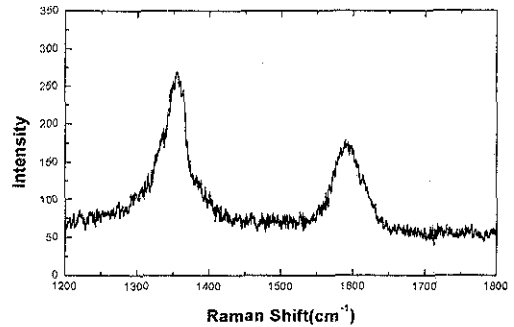
(a)



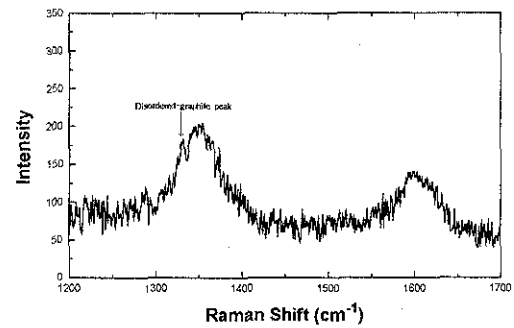
(b)

Fig 2. SEM photograph of the surface morphology at a) 750°C and b) 850°C for 24 hour

가지는 다이아몬드 결합만이 남게 되기 때문에 사료된다. CVD 공정에서 수소의 역할은 시료표면의 탄소성분들의 땀글링 본드 (dangling bond)의 안정화를 통해 다이아몬드의 안정성을 유지하게 되는데, 즉 sp^3 결합의 유지와 sp^2 나 sp 결합의 표면 재결합을 막는 일이다⁹⁾. 따라서 수소원자들은 sp^2 결합이 깨진 손상된 부분을 재혼성화를 통해, 즉 수소 플라즈마 처리에 의해 sp^3 결합을 가져오게 된다¹⁰⁾. 그러나 수소 플라즈마 효과에 대한 연구는 아직까지 명백하게 정립되어 있지 않다. 그림 3은 제조된 박막의 Raman spectra로써 다이아몬드 피크와 disordered-graphite가 중첩된 형태를 보여주고 있다. 750°C에서 흑연구조가 주를



(a)

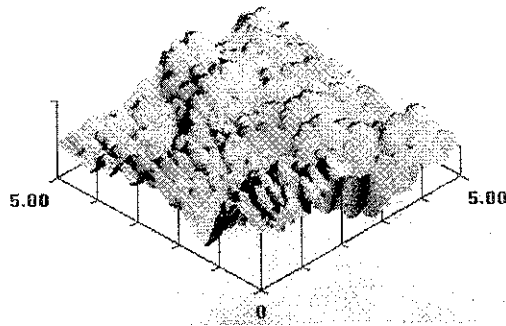


(b)

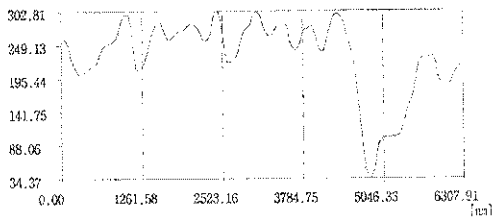
Fig 3. Raman spectrum of the obtained thin films at a) 750°C and b) 850°C

이루고 있으나 기판온도의 상승에 따라 850°C에서는 막이 대단히 얇고, 매우 작은 결정들로 이루어진 다이아몬드 구조의 sp^3 결합(화살표로 표시)을 볼 수 있다.

그림 4와 그림 5는 750°C와 850°C에서 합성된 박막의 AFM 사진과 각각의 거칠기를 나타내고 있다. 750°C에서 합성된 박막의 선거칠기와 면거칠기는 98.662nm와 219.453nm로 850°C에서 합성된 박막의 거칠기 1896.267nm와 1807.440nm에 비해 매우 양호함을 알 수 있다. 이것은 온도가 증가함으로써 sp^3 결합만이 남게 되어 흑연 구조를 갖는 결합이 사라졌기 때문인 것으로 생각된다. 또한 이러한 상태에서 수소화 처리가 보다 활



(a)

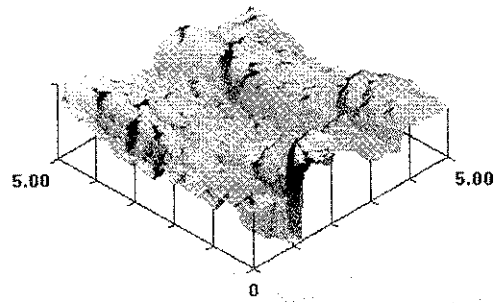


(b)

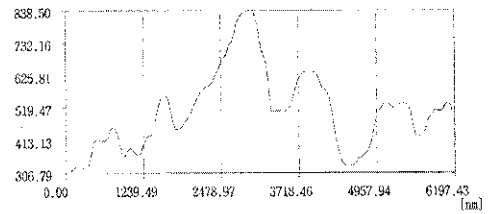
Fig. 4. The a) AFM photograph and b) roughness of the obtained thin film at 750°C for 24 hour

성화되었음을 알 수 있다.

그림 6의 a), b), c)는 표면 전처리에 의한 다이아몬드 박막의 SEM 사진을 보여주고 있다. a)는 6 μ m 다이아몬드 분말로 20분간 스크래칭 된 위에 생긴 박막을, b)는 스크래칭된 부분과 그렇지 않은 부분의 경계쪽에서 생긴 박막을, c)는 스크래칭 되지 않은 부분에 생긴 박막의 SEM 사진을 보여주고 있다. Meyer는 기판온도가 800°C 이상에서 둥근 달걀모양의 입자가 형성되며, 이러한 입자들은 Auger microprobe 분석을 통해 다이아몬드라고 발표하였다⁷⁾. 사진에서 스크래칭 한 부분의 입자가 매우 조밀하고, sp² 결합을 많이 가지고 있는 것을 확인할 수 있었으며, 스크래칭 경계 부분에서는 입자가 뒤엉켜 있는 것을 알 수 있었다. 또한 전처리 되지 않은 부분에서는 달걀모양의 입자가 생성되어 있음을 알 수 있었다. 이러한



(a)



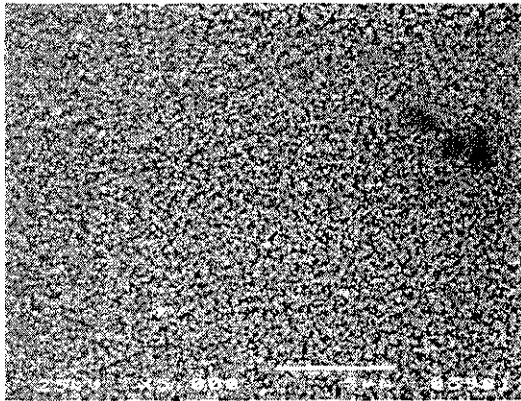
(b)

Fig. 5. The a) AFM photograph and b) roughness of the obtained thin film at 850°C for 24 hour

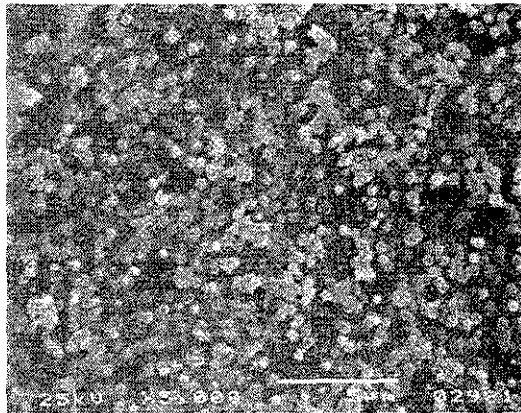
형태 변화의 원인으로는 이온화율이 낮아 다이아몬드를 형성하는 탄소입자가 충분한 에너지를 갖지 못한 채 결합하는 경우로 이로인해 스크래칭된 부분의 입자가 작으며 sp² 결합을 많이 갖는 것이라고 생각된다. 이것은 CH₄의 농도를 감소시키고, RF 파워를 증가시킴으로써 해결할 수 있는데, 즉 전처리에 의해 빠른 성장을 유도할 수는 있으나, 그 입자가 작고 결정성이 떨어진다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

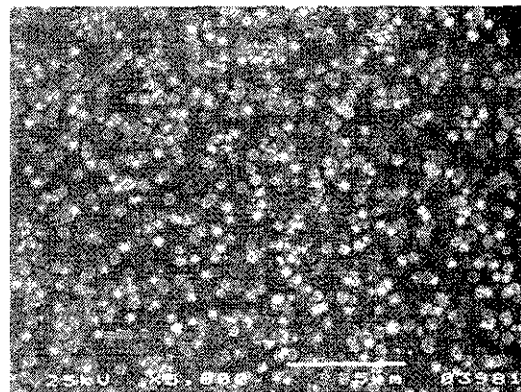
본 연구에서는 Si p-type (100) 웨이퍼 위에 원료기체 (CH₄, H₂)를 사용하여 다이아몬드 박막을 제조하였다. 따라서 본 연구에서 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.



(a)



(b)



(c)

Fig 6. SEM photograph of diamond thin films on scratching patterns. a) scratching part. b) scratching boundary part. c) non-scratching part

1) SEM 사진분석 결과, 기판온도가 750℃에서는 아주 작은 달걀모양의 미세입자들이 매우 촘촘히 구성되어 있으나 온도상승에 따라 sp^2 결합의 흑연구조가 깨어지고 sp^3 결합의 다이아몬드로 추출되는 것을 알 수 있었다.

2) AFM과 SEM 사진을 통해 스크래칭한 부분은 매우 조밀하고, sp^2 결합을 가지는 입자들로 구성되게 되는데 이는 CH_4 의 농도 감소와 RF 파워의 증가를 통해 해결할 수 있을 것으로 보여진다.

3) 전처리에 의해 박막의 고속 성장은 관찰할 수 있었으나 입자의 크기가 작고, 박막의 균일성이 떨어진다는 사실을 확인할 수 있었다.

감사의 글

"본 연구는 1997년도 교육부 학술연구 조성비 (BSRI(물리학)-97-2452)에 의하여 연구되었음"

참고문헌

1. Eversole, W. G., U. S. patent 3030187, 3030188, 1958.
2. Angus, J. C., Will, H. A. and Stanko, W. S., J:Appl. Phys., 39, (1968) 2915.
3. Kamo, M., Sato, Y., Matsumoto, S. and Setaka, N.:J. Cryst. Growth, 62, (1983) 642.
4. Whitnell, D. S. and Williamson, R.:Thin Solid Films, 35, (1976) 255.
5. Holland, L. and Ojha, S. M.:Thin Solid Films, 48, (1976) 217.
6. M. G. Hocking, V. Vasantasree and P. S. Sidky:Longman Scientific & Technical. London, (1989) 161.
7. D. E. Meyer, N. J. Ianno, J. A. Woollam, A. B. Swartzlander and A. J. Nelson:J.

- Mater. Res. 3, (1988) 1397.
8. T. Kawato and K. I. Kondo : Jpn. J. Appl. Phys. 26, (1987) 1429.
9. K. E. Spear: J. Am. Ceram. Sci. 72, (1989) 171.
10. W. Engel, D. C. Ingram, J. C. Keay and M. E. Kordesch: Diamond Relat. Mater. 3, (1994) 1227.