

論文99-36T-9-3

## 고주파 플라즈마 CVD에 의한 H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>계로부터 다이아몬드 박막의 합성

(Synthesis of Diamond Thin Film by RF PACVD  
from H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> Mixed Gas)

林 憲 燦 \*

(Hun-Chan Lim)

## 요 약

다이아몬드 박막은 RF PACVD법에 의해 수소와 메탄으로부터 실리콘 웨이퍼 상에 성장되어졌다. 박막 성장 전에 표면의 핵생성 밀도를 증가시키기 위하여 1 $\mu$ m의 다이아몬드 페이스트로 기계적 흠집을 내어 사용하였다. 메탄 농도를 변화시켜 제작한 박막에 대한 평가는 XRD, SEM 및 Raman Spectroscopy에 의해 이루어졌다. 성장된 박막의 결정성은 메탄 농도가 낮을수록 증가되었다.

## Abstract

Diamond film was deposited on Si wafer using H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> mixed gas by RF PACVD. Prior to deposition, mechanical scratching was done to improve density of nucleation sites with diamond paste of 1 $\mu$ m. The microstructure of deposited film was studied at various methane concentrations. The deposited film was characterized by XRD(X-ray diffraction), SEM(Scanning Electron Microscopy) and Raman Spectroscopy. The deposited diamond film showed that the crystallite was increased at the lower methane concentration.

## I. 서 론

현존하는 물질 중에서 경도가 가장 높은 다이아몬드는 우수한 특성으로 인하여 오래 전부터 여러 분야의 공업적 용도에 대한 연구가 수행되어져 왔다. 다이아몬드의 특성은 가장 높은 경도, 가장 높은 열전도도, 내열성, 높은 전기 저항성과 도핑에 의한 반도체성, 그리고 넓은 대역의 광 투과성 등을 들 수 있다. 이러한 여러

특성에도 불구하고 다이아몬드의 수량적 또는 형태적 제한과 인조 합성의 어려움으로 인하여 공업적으로서의 이용은 극히 미미한 실정이었다.

다이아몬드 CVD에 대한 연구 동향은 활성종이나 결정 성장과정을 규명하기 위한 기초 연구도 이루어지고 있지만, 재료로서 다이아몬드가 가지는 매력 때문에 절삭공구, 광학렌즈 등의 코팅, 고출력 소자의 열 방산체, 고온 반도체 소자 등의 공업적인 응용으로 나아가고 있다. 그러나 다이아몬드가 성장되는 반응기구나 성장을 주도하는 활성종에 대해서는 아직 명확히 밝혀지지 않았으며, 반응 조건에 의한 변화를 이해하고 최적 조건을 확립하는 것은 실제 응용에 있어서도 매우 중요한 일이다.

현재는 많은 연구자들이 HFCVD(Hot-filament Chemical Vapor Deposition)<sup>[1-4]</sup>, DC plasma jet(Direct

\* 正會員, 大邱工業大學 電氣科 助敎授

(Dept. of Electrical Engineering, Taegu Technical College)

※ 본 연구는 1998년도 대구공업대학 학술연구조성비 지원에 의하여 수행되었습니다.

接受日字:1999年6月28日, 수정완료일:1999年9月9日

-current plasma jet)<sup>[5-8]</sup>, MW PACVD (Microwave Plasma-assisted Chemical Vapor Deposition)<sup>[9-12]</sup>, RF PACVD(Radio-frequency Plasma-assisted Chemical Vapor Deposition)<sup>[13-15]</sup>, Ion Beam Deposition<sup>[16]</sup> 등의 기상성장법으로 다이아몬드를 합성하고 있다.

이상의 여러 가지 방법 중에서 RF PACVD는 낮은 가격으로 장비를 제작할 수 있을 뿐만 아니라 부하 코일의 반경을 증가시킴으로서 넓은 면적의 기판에 박막을 성장시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 RF PACVD법으로 수소와 메탄의 혼합가스로부터 실리콘 기판 상에 다이아몬드 박막을 성장시키고, 성장된 다이아몬드 박막의 특성을 평가하였다.

II. 실험

실험에 사용한 RF PACVD 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었고, 이 때의 주파수는 13.56MHz 하였다. 석영 반응관은 직경 30mm, 길이 600mm를 사용하였으며, 기판 지지대 역시 석영을 사용하였다. 가스로는 메탄과 수소를 사용하였으며, 반응관에 유입되는 가스의 유량은 가스 유량 조절계(Mass flow controller)로 조절하였다. 반응관 내부의 압력은 디지털 진공계(Convectron gauge)로 측정하였다. 기판으로는 실리콘 웨이퍼를 12mm×12mm로 절단하여 사용하였으며, 기판 표면의 핵생성 밀도를 증가시키기 위해 1 $\mu$ m의 다이아몬드 페이스트로 연마한 후 아세톤에서 20분간 초음파로 세척을 하였다.

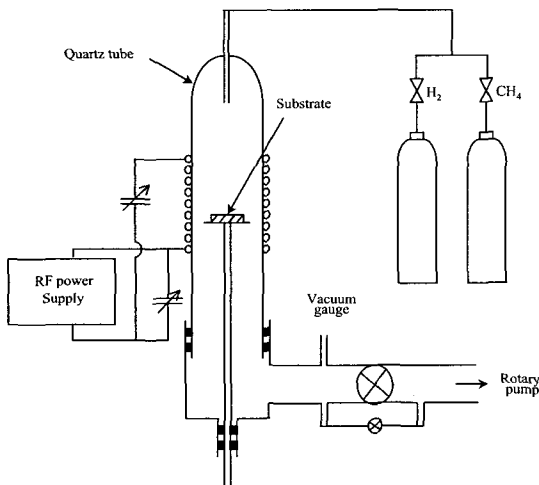


그림 1. RF PACVD 장치의 개략도  
Fig. 1. Schematic diagram of RF CVD equipment

기판의 가열은 별도로 가열하는 장비를 설치하지 않고, 고주파에 의한 유도가열과 플라즈마에 의해서만 가열하였다. 기판의 온도는 광온계로 측정하였다.

기판 표면의 불순물과 대기와의 반응으로 생긴 산화막을 제거하기 위하여 수소플라즈마로 10분간 에칭을 행한 후 박막을 성장시켰다.

실험 조건으로는 방전전력 500W, 수소 유량 50sccm, 반응관 압력 20torr 및 수소에 대한 메탄의 농도를 변화시켰다. 성장된 다이아몬드 박막을 평가하기 위하여 SEM, XRD 및 Raman Spectroscopy를 이용하였다.

III. 결과 및 고찰

고주파 전력 500W, 수소 유량을 50sccm, 반응관 압력 20torr로 고정시키고, 수소에 대한 메탄의 농도를 변화시키면서 합성한 박막들에 대한 SEM의 측정 결과를 사진 1에 나타내었다.

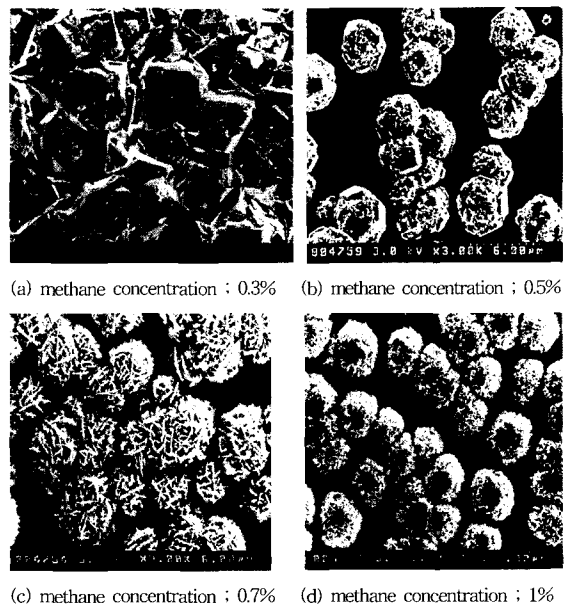


사진 1. 메탄 농도 변화에 대한 박막의 SEM 형상 (방전전력 : 500W, 반응압력 : 20torr)

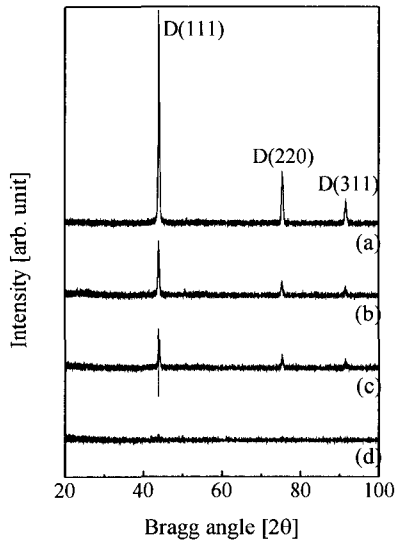
Photo. 1. SEM micrographs for diamond thin film at various methane concentrations. (discharge power : 500W, reaction pressure : 20torr)

메탄 농도 0.3[%]의 시료는 결정면이 아주 뚜렷한 다면체로 성장되었으며, 각 면에 많은 2차 성장한 것이 관측되었다. 0.5[%]의 시료는 표면에 많은 다이아몬드 미립자들이 붙어 있으며, 부분적인 표면에 결정면이 관

찰되었는데 이것은 원자상 수소에 의한 국부적인 에칭 효과의 결과라고 생각되어진다. 메탄 농도의 증가에 따라 결정성은 감소하였으며, 0.7[%]와 1[%]의 시료는 구형의 형상을 가지는 결정 및 무정형 탄소가 생성된 것으로 보인다. 그러나 0.7[%]의 시료에서는 1[%]의 시료에 비해 상대적으로 표면 에칭이 많이 발생한 것으로 관측되었다. 또한, 메탄 농도의 증가에 따라 핵생성 밀도는 증가하고, 입자의 크기는 감소하는 것이 관측되었다.

그림 2는 사진 1의 시료들에 대한 X선 회절분석을 한 결과들을 보여준다. 메탄 농도 0.3 %일 때의 박막에서 다이아몬드 박막의 (111), (220)과 (311)면에 해당되는 0.206nm, 0.216nm 그리고 0.107nm의 interlayer spacings[그림에서 (d)값]에서 우세한 3개의 회절 피크들이 관찰되었다. 0.3 %의 메탄 농도에서 (110), (220)과 (311)면의 회절 강도의 비는 100 : 26 : 13이다. 이것은 천연 다이아몬드의 격자비인 100 : 25 : 16과 거의 일치하는 값이다.

XRD 피크 강도는 메탄 농도가 증가할수록 감소한다. 높은 메탄 농도에서 XRD 피크 강도의 감소는 박막 내에 적은 양의 sp<sup>3</sup>결합이 형성되었기 때문으로 생각되어진다.

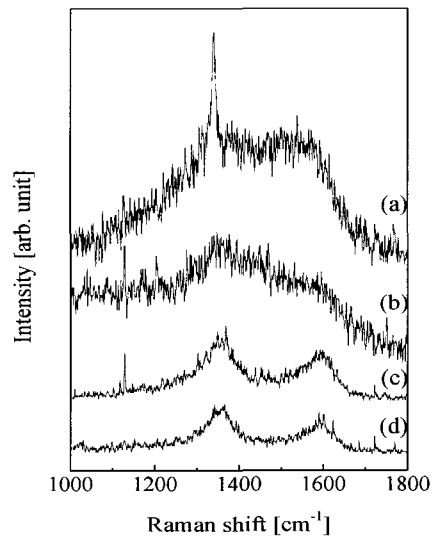


( a : 0.3%, b : 0.5%, c : 0.7%, d : 1% )

그림 2. 메탄 농도 변화에 대한 박막의 XRD 패턴 (방전전력 : 500W, 반응압력 : 20torr)  
Fig. 2. XRD patterns for diamond thin film at various methane concentrations. (discharge power : 500W, reaction pressure : 20torr)

X선 회절분석은 일반적으로 다이아몬드 구조가 존재하는가의 여부는 조사되지만, 다이아몬드 이외의 비정질 탄소에 관한 정보는 나타낼 수 없다. Raman 산란의 정도는 다이아몬드의 경우보다 비정질 탄소와 흑연에 대해 수십 배정도 크게 나타나기 때문에 비정질 성분의 함유 여부를 조사하는데 매우 유리하다.

그림 3에서 보이는 Raman spectra에 의해 박막 상에 다결정질 다이아몬드의 존재를 확인할 수 있다. 0.3 % 메탄 농도에서 특성 다이아몬드 피크의 위치는 1340 cm<sup>-1</sup>에서 나타났다. 그리고, 박막 내에 비정질 탄소성분에 해당하는 완전한 피크가 1450~1650 cm<sup>-1</sup>의 범위에서 나타났다. 0.3 % 메탄 농도를 제외한 다른 시료들에서는 첨예한 다이아몬드 피크는 나타나지 않았으며, 비정질 탄소 중에 해당하는 완전한 피크의 강도는 메탄 농도 감소에 따라서 저하되었다.

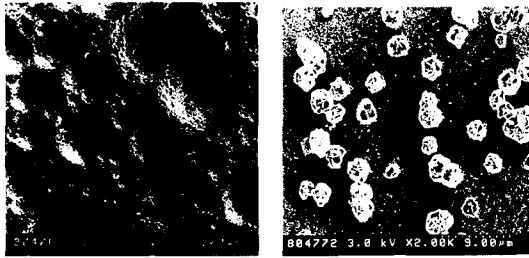


( a : 0.3%, b : 0.5%, c : 0.7%, d : 1% )

그림 3. 메탄 농도 변화에 대한 박막의 Raman 스펙트라(방전전력 : 500W, 반응압력 : 20torr)  
Fig. 3. Raman spectra for diamond thin film at various methane concentrations (discharge power : 500W, reaction pressure : 20torr)

사진 2에 증착 시간을 변화시키며 합성한 박막들에 대한 SEM의 측정 결과를 나타내었다. 비다이아몬드 기판 상에 다이아몬드 박막을 합성할 경우 기판 상에 직접적으로 다이아몬드가 생성되는 것이 아니라 기판 재질, 전처리 방법, 증착 변수들에 따라 기판 표면과 활

성종 간의 화학작용으로 인해 흑연, 다이아몬드 상 탄소(DLC) 또는 카바이드 층이 계면층으로 먼저 생성되고, 그 계면층 위에 다이아몬드가 생성된다고 알려져 있다.<sup>[17]</sup> 따라서 다이아몬드의 핵이 생성되기까지 잠복기(incubation period)라 불리는 시간을 필요로 한다. 본 실험에서는 18시간을 증착한 시료는 다이아몬드 입자가 생성되지 않았고, 20시간 이상을 증착한 시료에서만 다이아몬드 입자를 관찰할 수 있었다. 따라서, 본 장비에서는 다이아몬드 박막을 형성하기 위해 위의 실험 조건에서 약 18~20시간 정도의 잠복기가 필요함을 알 수 있고, 시간이 경과함에 따라 입자의 크기는 커지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 50시간을 증착한 시료에서는 기판 전체를 덮지 못하였지만 70시간을 증착한 시료는 기판 전체를 균일하게 피복하고 있음을 알 수 있었다.



(a) deposition time ; 18h (b) deposition time ; 20h

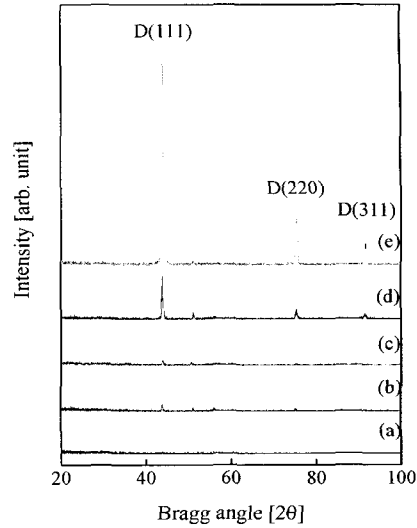


(c) deposition time ; 30h (d) deposition time ; 50h (e) deposition time ; 70h

2. 증착 시간 변화에 대한 박막의 SEM 형상  
(방전전력 : 500W, 반응압력 : 20torr, 메탄 농도 : 0.3%)  
Photo. 2. SEM micrographs for diamond thin film at various deposition time  
(discharge power : 500W, reaction pressure : 20torr, methane concentration : 0.3%)

그림 4에 사진 2의 시료들에 대한 X선 회절분석 결과를 나타내었다. 18시간을 증착한 시료는 다이아몬드 입자가 생성되지 않았으므로 XRD 피크는 나타나지 않았으나, 20시간 이상을 증착한 시료는 다이아몬드 입자가 생성되었으므로 모든 시료에서 D(111), D(220) 및

D(311)의 다이아몬드 피크가 검출되었다. 또한 증착 시간이 지남에 따라 피크의 강도는 점차로 증가하였다.



(a : 18h, b : 20h, c : 30h, d : 50h, e : 70h)

그림 4. 증착 시간 변화에 대한 박막의 XRD 패턴  
(방전전력 : 500W, 반응압력 : 20torr, 메탄농도 : 0.3%)

Fig. 4. XRD patterns for diamond thin film at various deposition time  
(discharge power : 500W, reaction pressure : 20torr, methane concentration : 0.3%).

#### IV. 결 론

RF PACVD법으로 메탄과 수소의 혼합가스로부터 실리콘 기판 상에 다이아몬드 박막을 합성시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 메탄 농도의 감소에 따라 핵생성 밀도는 감소하나, 입자의 크기와 결정성은 증가한다.
- (2) 메탄 농도 0.3%에서 X선 회절도에서의 격자면 강도비는 천연 다이아몬드와 거의 일치하는 값을 나타낸다.
- (3) Raman 분광 분석으로부터 질이 좋은 다이아몬드 박막임을 알 수 있는 첨예한 피크는 0.3%의 메탄 농도에서만 얻을 수 있었다.
- (4) 증착 시간이 20시간 이상에서만 다이아몬드의 입자가 형성된 것으로 미루어 잠복기는 약 20시간임을 알았다.

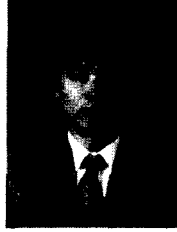
## 참 고 문 헌

- [1] 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
- [2] D. T. Morelli, C. P. Beetz and T. A. Perry, "Thermal conductivity of synthetic diamond films", *J. Appl. Phys.*, 64(6), pp. 3036~3066, 1988
- [3] S. -S. Park and J. -Y. Lee, "Synthesis of diamond films on titanium substrates by hot-filament chemical vapor deposition", *J. Appl. Phys.*, 69(4), pp. 2618~2622, 1991
- [4] D. -G. Kim, H. -C. Lee, J. -Y. Lee, "Effect of reaction pressure on the nucleation behaviour of diamond synthesized by hot-filament chemical vapour deposition", *J. Mater. Sci.*, 28, pp. 6704~6708, 1993
- [5] S.W. Reeve, W.A. Weiner, and D.S. Dandy, "Diamond growth using remote methane injection in a direct current arc jet chemical vapor deposition reactor", *Appl. Phys. Lett.*, 63(18), pp. 2487~2489, 1993
- [6] F. Akatsuka, Y. Hirose and K. Komaki "Rapid Growth of Diamond Films by Arc Discharge Plasma CVD", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27(9), pp. L1600~L1602, 1988
- [7] S. Sakiyama, O. Fukumasa, T. Murakami and T. Kobayashi, "Spectroscopic Measurement of DC Plasma Jet in Diamond Synthesis", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36(7B), pp. 5003~5006, 1997
- [8] K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada and N. Koshino, "High rate synthesis of diamond by dc plasma jet chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.*, 52(6), pp. 437~438, 1988
- [9] 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
- [10] T. Nagano and N. Shibata "Diamond Synthesis by Microwave-Plasma Chemical Vapor Deposition Using CH<sub>3</sub>Cl and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> as Carbon Source", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32(11A), pp. 5067~5071, 1993
- [11] C. -P. Chang, D. L. Flamm, D. E. Ibbotson and J. A. Mucha, "Diamond crystal growth by plasma chemical vapor deposition", *J. Appl. Phys.*, 63(5), pp. 1744~1748, 1988
- [12] Y. Matsuda, Y. Kojima, T. Yoshida, K. Akashi, "The growth of diamond in microwave plasma under low pressure", *J. Mater. Sci.*, 22, pp. 1557~1562, 1987
- [13] S. Matsumoto, "Chemical vapour deposition of diamond in RF glow discharge", *J. Mater. Sci. Lett.*, 4, pp. 600~602, 1985
- [14] Y. Shimada, N. Matsukura and Y. Machi "Synthesis of Diamond Using Fe Catalysts by RF Plasma Chemical Vapor Deposition Method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31(6B), pp. 1958~1963, 1992
- [15] I. Watanabe, T. Matsushita and K. Sasahara, "Low-Temperature Synthesis of Diamond Films in Thermoassisted RF Plasma Chemical Vapor Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31(5A), pp. 1428~1431, 1992
- [16] D. Nir and M. Mirtich, "Thin film growth rate effects for primary ion beam deposited diamond like carbon films", *J. Vac. Sci. Tech.*, A 4(3), pp. 560~563, 1986
- [17] 化學工學會, "CVDハンドブック", 朝創書店, pp. 464~490, 1991

---

 저 자 소 개
 

---



林憲燦(正會員)

1960년 3월 26일생. 1984년 2월 인하대학교 전기공학과 졸업. 1986년 2월 인하대학교 대학원 전기공학과 공학석사. 1999년 2월 인하대학교 대학원 전기공학과 공학박사. 1986년 1월~1991년 4월 포항종합제철.

1997년 3월~1998년 2월 일본 山形大學 電子情報工學科 객원연구원. 1992년~현재 대구공업대학 전기과 조교수.