

rf 플라즈마 화학기상증착기의 제작 및 특성

김경래, 김용진, 현준원, 이기호, 노승정, 최병구*

단국대학교 자연과학부 응용물리전공
 * 단국대학교 사범학부 과학교육전공

Characterization and Construction of Chemical Vapor Deposition by using Plasma

K. R. Kim, Y. J. Kim, J. W. Hyun, K. H. Lee, S. J. Noh, B. K. Choi*

Dept. Applied Physics, Dankook University
 * Dept. Science Education, Dankook University

Abstract

The rf plasma chemical vapor deposition is a common method employed for diamond or amorphous carbon deposition. Diamond possesses the strongest bonding, as exemplified by a number of unique properties—extraordinary hardness, high thermal conductivity, and a high melting temperature. Therefore, it is very important to investigate the synthesis of semiconducting diamond and its use as semiconductor devices. An inductively coupled rf plasma CVD system for producing amorphous carbon films were developed. Uniform temperature and concentration profiles are requisites for the deposition of high quality large-area films. The system consists of rf matching network, deposition chamber, pumping lines for gas system. Gas mixtures with methane, and hydrogen have been used and Si (100) wafers used as a substrate. Amorphous carbon films were deposited with methane concentration of 1.5% at the process pressure of 5 torr ~ 20 torr, and process temperature of about 750°C. The nucleation and growth of the amorphous carbon films have been characterized by several methods such as SEM and XRD.

1. 서 론

다이아몬드가 열역학적으로 안정적이던데 반해 아몰퍼스 탄소(amorphous carbon)는 준안정상의 흑연을 포함한 다이아몬드상 탄소(diamond-like carbon), ion-carbon 등의 경질탄소막으로 절연

성과 높은 굴절률등의 특성을 갖는다¹⁻³⁾. 아몰퍼스 탄소는 sp³결합이 거의 존재하지 않고, 약 10% 정도의 sp³결합과 절대우세한 sp²결합이 무질서하게 배열된 탄소조직이다. 아몰퍼스 탄소의 경우 장거리질서(long range order)는 존재하지 않고, 방사상 분포함수의 분석에 의해 관측될 수 있을

정도의 몇몇 단거리질서(short range order)만이 존재하는데, 단거리질서의 특성은 제조방법에 따라 크게 변화될 수 있다. 특히 탄소결합과 수소농도는 단거리질서 특성에 가장 큰 영향을 미치게 된다⁴⁾. 탄소의 형태는 매우 다양한데, 이는 탄소결합이 흑연내에서는 삼방정계의 sp^2 결합에 의해, 다이아몬드내에서는 사면체의 sp^3 결합에 의해 배열될 수 있기 때문이다. 즉 흑연의 육방정 구조는 각 탄소원자가 이웃한 세 개의 원자들과 평행한 평면상에서 120° 의 각도로 결합하는 sp^2 혼성궤도를 가지는 반면, 입방정 구조의 다이아몬드는 네 개의 원자들이 $109^\circ 28'$ 의 각도로 강한 사면체결합을 갖는 sp^3 혼성궤도를 갖게 되어 흑연에 비해 더욱 안정적이며, 매우 높은 경도를 나타내게 된다⁵⁾. Fig. 1은 각각 흑연과 다이아몬드의 결정구조를 보여준다. 그동안 다양한 탄소막 제조를 위해 rf 전기장에 의해 여기된 플라즈마 방전내에서 탄화수소를 증착시키는 기술이 발전되어 왔다⁶⁾. Bubbenzer등에 따르면 rf 전극으로부터 생성된 음의 셀프 바이어스(self-bias)와 기판온도를 변화시켜 이온에너지를 조절함으로써 양질의 박막을 제조할 수 있었다⁷⁻⁸⁾. Weissmantel등은 플라즈마 방전에 의해 이온종의 아몰퍼스 탄소막을 얻은 후 이를 i-carbon이라 명칭하였다⁹⁾. 그동안 다이아몬드계 탄소막을 제조하기 위해 스퍼터법(sputter method), 이온빔법(ion beam method) 등 많은 합성기술이 등장하였으나 박막입자의 여러 특성들을 분석한 결과 화학기상증착법이 가장 탁월한 것으로 알려져 있다. 화학기상증착법은 진공챔버내

에서 글로우방전(glow discharge)에 의해 반응기체를 화학반응시켜 기판위에 반응물을 성막시키는 방법이다. rf 파에 의해 플라즈마를 발생시키는 방법에는 유도코일 양단에 rf를 통하여 주는 유도코일형과 한 쌍의 판을 대향시켜 rf를 인가하는 용량결합형 방법이 있다. rf 플라즈마 CVD법의 특징은 막형성온도가 낮고, 전극을 크게 하면 대면적의 아몰퍼스 박막을 쉽게 얻을 수 있다. 일반적으로 다이아몬드계 탄소재료의 화학기상증착법에서 반응기체와 함께 기판물질들의 상호작용은 입자의 핵형성과 성장에 큰 영향을 미치며, 적당한 이온에너지(수백 eV)의 막표면으로의 입사가 필요하다. 다이아몬드 박막 제조의 경우 1955년 미국의 G.E.사에 의해 고온고압법으로 다이아몬드의 합성이 성공한 이후 1950년대 후반 1기압 이하의 저압에서 탄화수소 또는 탄화수소와 수소의 혼합기체를 단순히 열분해시키는 방법이 등장하였으나 박막의 성장속도가 매우 느리고, 흑연의 동시증착 등의 문제점들이 도출되었다¹⁰⁾. 1970년대 후반 구소련의 한 연구그룹은 수소기체의 활성화 메커니즘을 통해 이전의 문제점들을 해결하게 되면서 CVD 다이아몬드의 시대가 본격적으로 도래하게 되었다¹¹⁾. 현재 다이아몬드계 탄소막을 제조하는 방법으로 열필라멘트 CVD, 마이크로 플라즈마 CVD, 아크 플라즈마 CVD, ECR CVD, rf 플라즈마 CVD등을 사용하고 있는데, 이같이 다양한 기술의 등장은 고속성막과 대면적 박막을 제조함으로써 부가가치를 향상시키는 노력이라 하겠다. 이러한 배경에서 본 연구는 특히 rf 플라즈마 CVD법을 채택하고, 유도결합방식으로 전극을 챔버의 부에 부착하여 아몰퍼스 탄소막내에 불순물의 혼입을 방지할 수 있고, 오랜 시간동안 시스템을 안정되게 사용할 수 있도록 하였다. 또한 유도코일 양단에 rf를 걸어 플라즈마를 생성시킴과 동시에 기판이 가열되도록 하였다. 고밀도 플라즈마원의 하나인 유도결합형 플라즈마를 제작한 후 실리콘 기판위에 아몰퍼스 탄소입자들을 생성시켜 SEM

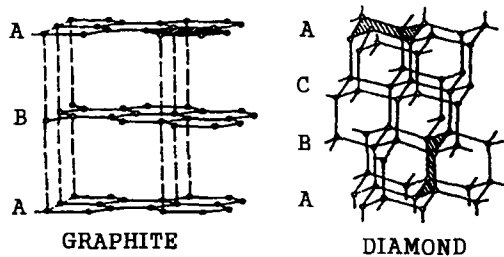


Fig. 1. Crystal structure of graphite and diamond.

과 XRD를 사용하여 박막의 표면현상 변화와 성장된 박막의 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. 시스템 제작

Fig. 2는 아몰퍼스 탄소막 합성을 위해 설계된 rf 플라즈마 기상증착장치의 개략도와 실물사진을 보여준다. 본 시스템은 크게 반응관, 가스주입부, 진공시스템 및 rf power로 대별할 수 있다. 먼저 반응관으로 사용된 석영관은 절연체인 동시에 고온에 대해 비교적 강도가 높은 장점을 가지고 있다. 석영관의 내경은 플라즈마 밀도에 반비례하므로 내경이 작을수록 효율이 우수하다. 따라서 본 시스템에서는 내경 30mm 길이 320mm의 석영관을 사용하였다. 석영관 중앙외부에는 구리관을 7회

감은 유도코일이 위치하며, 코일 턴(turn) 수를 자유롭게 조절할 수 있도록 하였다. 석영관과 포트의 연결부에 사용된 이중오링은 결합 및 분리작업이 어렵다는 단점을 가지고 있는 반면 외부 충격에 대해 흔들림이 적어 리크 방지에 매우 효과적이다. 가스주입부의 경우 반응기체로 사용되는 수소와 메탄은 200sccm과 10sccm의 MFC(Mass Flow Controller)와 연결되어 유량을 조절하게 된다. 특히 두 반응기체를 챔버 유입전에 혼합시켜 성분비의 혼합을 보다 효과적으로 하였다. 기판홀더는 신속한 온도증가를 위해 흑연으로 제작되었고, 초기 진공작업시 기판홀더로부터 웨이퍼가 떨어지는 것을 방지하기 위해 기판표면에 홈을 내었다. 또한 흑연기판홀더로부터 석영관으로의 열손실을 최소화하기 위해 접촉면을 최소로 하였다. 기판온도 측정은 R-type 열전대를 기판홀더에 부착하여 사용하였다. 진공시스템의 경우 바라트론 게이지(baratron gauge)를 사용하여 반응관 내부의 진공도를 측정하였다. 고주파원의 주파수와 최대용량은 각각 13.56 MHz와 1 kW이며, 인덕티브(inductive) 형태로 석영관과 연결된 유도코일은 구리관의 온도상승을 막기위해 내부로 물을 흘리는 냉각시스템을 갖추었다.

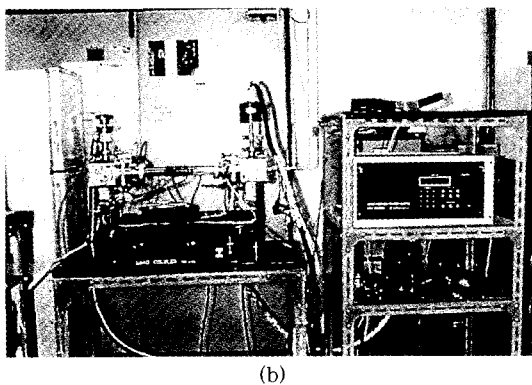
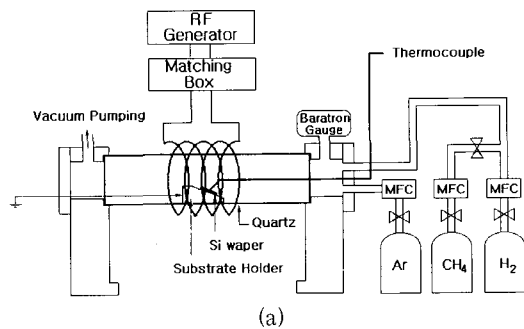
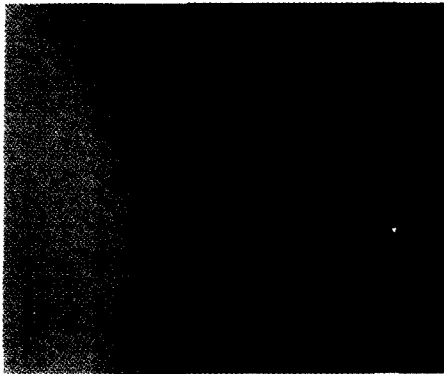


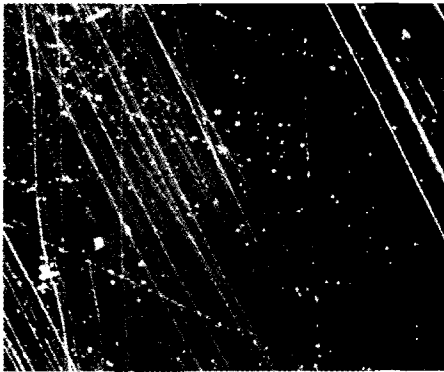
Fig. 2. (a) Schematic diagram and (b) real photograph of rf plasma CVD apparatus.

2.2. 시편의 제작

시편의 핵생성 밀도를 증가시키기 위해 표면전처리는 6 μm의 다이아몬드 서스펜션(suspension) 용액을 사용하였고, 스크래칭(scratching) 전후의 실리콘웨이퍼 상태를 Fig. 3에 나타내었다. 실리콘웨이퍼 표면의 산화막 제거를 위해 HF에 20초간 산제한 후 D.I.water를 사용하여 15분간 초음파로 세척하였다. 증착전에 수소가스를 유입시켜 플라즈마에 의해 실리콘웨이퍼 상의 산화층을 에칭시켜 증착의 용이성을 갖게 하였다. 증착조건은 rf power 400W와 반응온도 750℃에서 고정하였고, 수소에 대한 메탄의 비는 1.5%를 유지하였으며,



(a)



(b)

Fig. 3. Surface of silicon wafer;
(a) before scratching,
(b) after scratching.

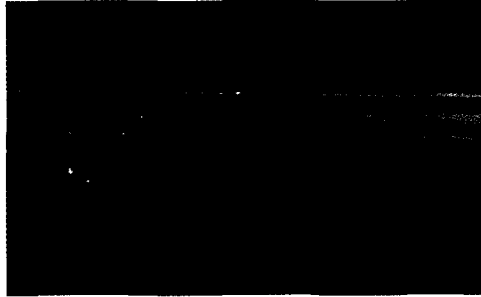
압력은 5~20 torr까지, 증착시간은 16~30 시간까지 변화시켰다. 증착된 박막의 표면 현상 변화와 특성을 관찰하기 위해 SEM 과 XRD를 사용하였다. 상세한 증착조건을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Amorphous carbon films deposition conditions for rf plasma CVD

rf power (W)	400
working pressure (torr)	5~20
substrate temperature (°C)	750
gas flow rate	for H ₂ 50 sccm, CH ₄ 1.5%

3. 결과 및 고찰

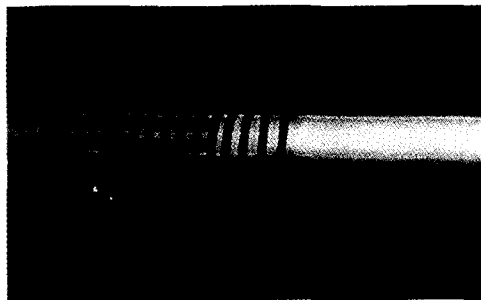
저압에서 고밀도 플라즈마를 생성시킬 수 있는 헬리콘플라즈마, ECR, 유도결합형 플라즈마등은 이온화율이 매우 높고, 이온에너지를 자유롭게 조절할 수 있는 기술로 큰 관심을 끌고 있다¹²⁾. 본 연구에서는 유도결합 방법을 사용하여 플라즈마의 발생과 기판의 가열을 동시에 할 수 있게 하였다. 고주파원에 의해 ac power가 유도코일에 인가되면 순간적인 전극의 변화로 석영관내로 유입되는 반응기체를 흔들게 되어 플라즈마를 발생하게 된다. 이때 matching network는 인가된 고주파원이 가장 적절하게 챔버 내로 유입될 수 있도록 조절하는 역할을 하게 된다. Fig. 4는 각각 50, 100, 200, 400W의 rf power에서 촬영한 플라즈마 상태를 보여준다. rf power의 증가에 따라 플라즈마가 밝아지며, 그 크기가 점차 증가하는 것을 관찰할 수 있으며, 증착실험에서는 플라즈마 크기가 가장 양호한 400W를 선택하였다. 특히 매칭박스(matching box)와 반응챔버의 거리를 약 30cm로 최소화함으로써 고주파에 의한 노이즈를 억제하여 시스템의 안정화를 가져올 수 있었다. 그러나 500W 이상의 rf power 증가에 따라 유도코일을 통한 전류의 강한 상승으로 인해 rf matching의 요동이 심해 rf power 사용에 있어 한계점이 도출되었다. 또한 생성된 플라즈마는 기판에 큰 음의 셀프 바이어스를 걸어주게 되고, 이는 이온입자들을 기판상으로 강하게 가속시키게 된다. 따라서 가속된 이온입자들은 스퍼터링(sputtering)현상을 일으키게 되어 박막의 질을 크게 떨어뜨릴 수 있는 요인이 될 수 있다. 지금까지 다이아몬드계 박막 합성을 위해 이용된 증착기술들은 플라즈마 분포의 제어에 큰 문제점들을 가지고 있다. 그러나 유도결합형 CVD는 유도코일의 디자인을 변경함으로써 플라즈마 제어를 보다 용이하게 할 수 있으며, 외부전극을 사용하기 때문에 장시간 안정상태의 플라즈마를 발생시킬 수 있었고, R-Type 열전



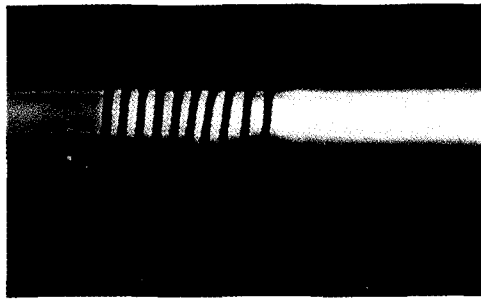
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4. Comparison of plasma in different rf power; (a) 50W, (b) 100W, (c) 200W, (d) 400W.

대에 의해 측정된 기판의 온도는 750℃였다. 진공 조절 시스템에 의한 작업진공의 조절은 실질적인 내부입자들의 농도감소를 초래하게 된다. Fig. 5는 반응기체 유량과 압력사이의 관계를 보여준다. 반응기체의 유량이 증가하면서 압력이 증가하게 되어 플라즈마 크기가 축소되므로 배기부분은 벨로우즈밸브(bellows valve)에 의해 반응챔버내의 진공도를 유지할 수 있도록 하였는데 본 시스템의 경우 작업진공도가 수 torr에서 수십 torr대이므로 기체의 흐름이 챔버내의 입자들의 포획에 의해 진공도가 결정되는 분자유동이 아니라 배기펌프의 능력에 의해 진공도가 결정되는 점성유동 상태로 기하학적인 배기방향의 영향을 받지않게 된다. 이상에서와 같이 아몰퍼스 탄소막을 제조하기 위해 제작된 rf 플라즈마 증착기를 이용하여 박막을 제조하였다. 박막 증착전에 수소기체로 형성된 플라즈마는 기판으로 사용된 실리콘 웨이퍼의 산화층을 에칭시켜 증착을 용이하게 한다. 양질의 박막을 제조하기 위해서는 핵생성 밀도를 증가시켜야 한다. 이를위해 본 연구에서는 6 μm 입자크기의 다이아몬드 서스펜션 용액을 사용하였는데, 기판표면에 스크래칭(scratching)을 내는 방법에 따라 핵생성 밀도가 크게 변화될 수 있다¹³⁾. Table 1의 증착조건에 따라 박막을 제조한 후 실온까지 서서히 냉각시켰다. 아몰퍼스 탄소막은 DLC 나 i-carbon등과 같이 일반적으로 sp²와 sp³결합이 혼재된

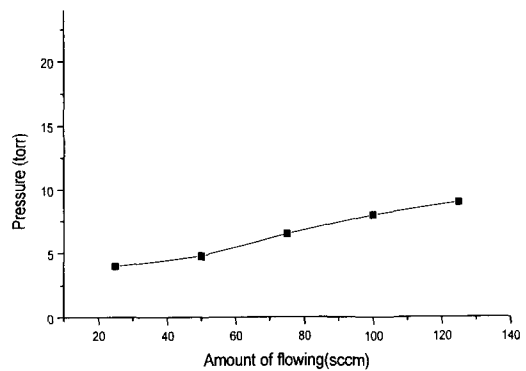


Fig. 5. Pressure as a function of reaction gas.

경질탄소막이다. 이같은 경질탄소막은 생체 이식 용재료, 반도체재료 및 부식에 대한 보호막등으로 이용될 수 있다. Fig. 6(a), (b), (c)는 각각 16, 24, 30시간에서 증착된 박막의 SEM사진을 보여준다. (a)의 16시간의 증착시간에서는 전형적인 흑연 구형 입자들을 관찰할 수 있으며, (b)에서는 증착 시간이 20시간으로 증가함에 따라 구형입자들이 더욱 촘촘히 형성되었고, (c)의 30시간에서는 구

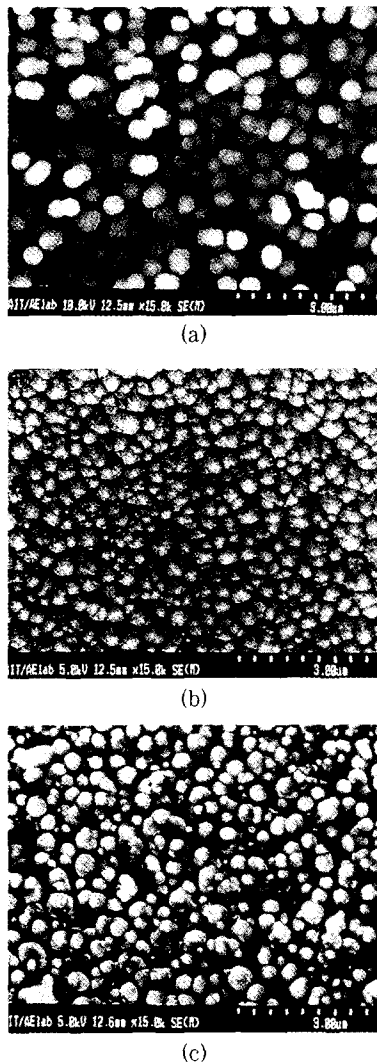


Fig. 6. SEM photograph of surface morphology of Si substrate at the deposition times of (a) 16h, (b) 24h, (c) 30h after PCVD.

형입자위에 2차 핵생성에 의한 새로운 입자들이 형성되었음을 볼 수 있다. 이는 증착시간 증가에 따라 sp^2 결합의 흑연입자들이 더 많이 증가한 것으로 보여진다. Fig. 7(a), (b), (c)는 16, 24, 30시간의 증착시간 변화에 따른 XRD 결과이다. 증착시간의 16시간에서 24시간으로 증가하면서 sp^2 결합이 증가하였으며, 30시간의 증착시간대에서는 sp^2 결합의 지속적인 증가와 44° 근방에서 다이아몬드 성분의 sp^3 결합이 혼재하는 것으로 관찰되었다. Fig. 8과 Fig. 9은 각각 동일한 메탄농도와 기판온도, 그리고 (a) 5torr (b) 10torr (c) 20torr의 반응

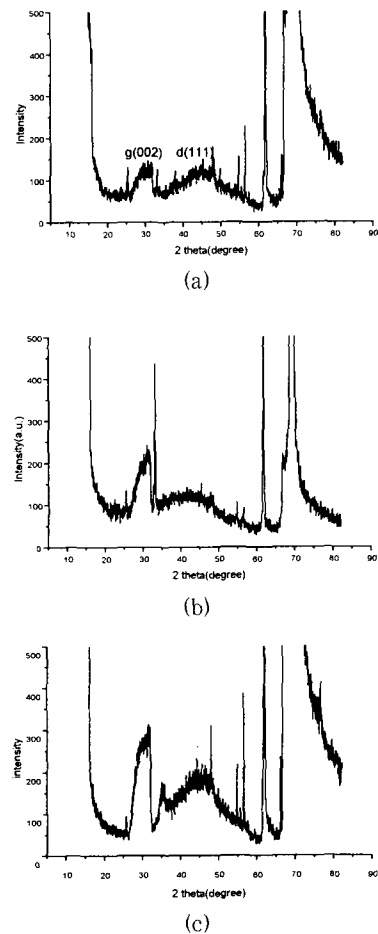


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of amorphous carbons at various deposition times; (a) 16 h (b) 24 h (c) 30h.

압력에서 합성된 아몰퍼스 탄소막의 SEM과 XRD 사진을 보여준다. Fig. 8(a)에서 보는 바와같이 작업진공 5torr에서는 구형의 입자들과 결정면을 갖는 입자들이 뒤엉켜 있음을 볼 수 있는데, 이는 박막내에서 sp^2 와 sp^3 결합이 혼재하면서 다이아몬

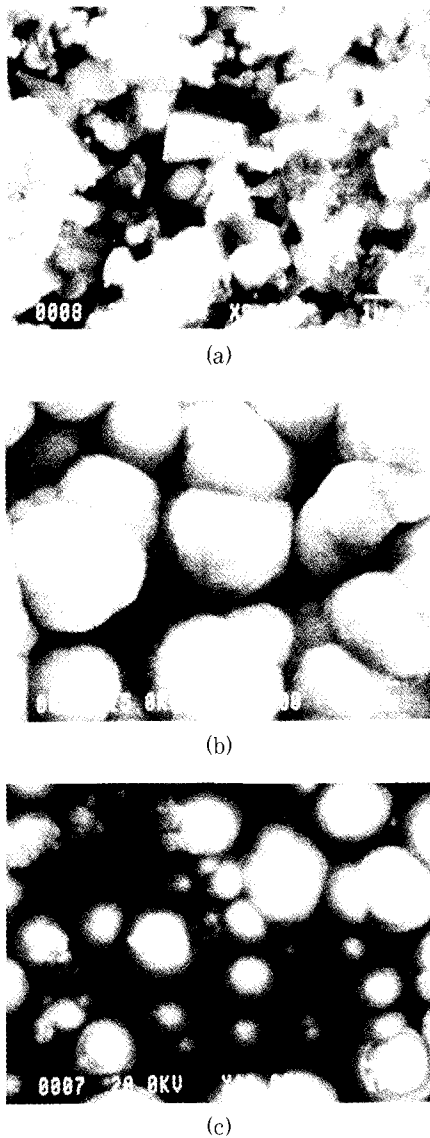


Fig. 8. SEM photograph of surface morphology of Si substrate at (a) 5 torr, (b) 10 torr, (c) 20 torr after rf PCVD treatment.

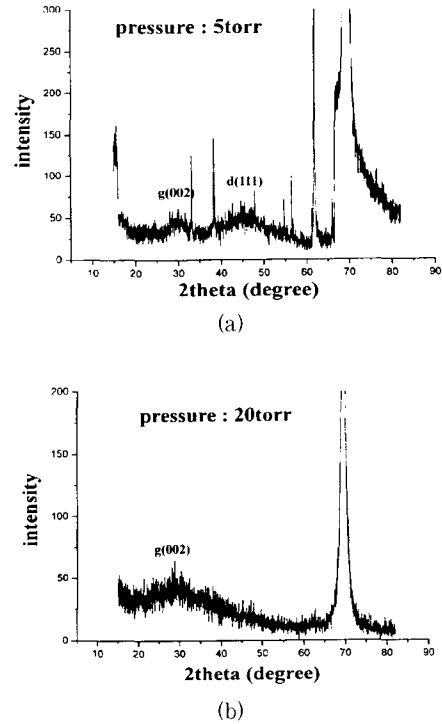


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of Si substrate at (a) 5 torr (b) 20 torr after rf PCVD treatment.

드게 탄소성분들이 형성된 것으로 보여진다. 일반적으로 증착초기 단계에서는 기판 표면으로 확산된 탄소원자들이 과포화되면서 흑연을 형성하며, 흑연은 다이아몬드 생성의 초기물질로써 작용하게 된다. 그러나 지속적인 압력증가로 인해 Fig. 8(b)와 (c)에서와 같이 달걀 모양의 구형입자들이 성장되었는데, 이는 기판 표면에서 실리콘과 탄소의 결합력이 약해지면서 산소등과 같은 불순물과 반응하여 sp^3 댕글링본드(dangling bond)가 끊어지게 되고, 압력증가와 낮은 이온화율로 인해 탄소입자들이 충분한 에너지를 공급받지 못하여 sp^2 결합을 가져오게 된다¹⁴⁾. 결국 반응압력이 증가하면 발생되는 플라즈마의 크기가 작아져 증착면의 감소를 야기하여 수소원자가 수소분자로 재결합되면서 반응관내에 수소원자들의 공급이 원활하게 이루어지

지 못하여 자유에너지가 낮은 비다이아몬드 성분의 생성물들이 기판에 먼저 증착된다. 반응압력을 변수로 하여 5 torr와 20 torr에서 증착시킨 $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1.5\%$ 의 농도비에 대한 XRD 분석결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9(a)에서는 흑연 결정의 (002)면과 다이아몬드 결정의 (111)면에 해당하는 넓게 퍼진 XRD 피크를 관찰할 수 있었다. Fig. 9(b)의 XRD 그래프에서 구형입자들의 경우 흑연결정의 (002)면에 해당하는 넓게 퍼진 피크만을 볼 수 있는데, 이는 제조된 박막의 두께가 얇고, 결정성이 그다지 양호하지 않은 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 고밀도 플라즈마원을 쉽게 얻을 수 있는 rf 플라즈마 CVD의 장점을 최대한 활용하여 장치를 설계·제작하여 아몰퍼스 탄소막을 제조하였다. 제조된 CVD 시스템은 전극이 챔버외부에 위치하므로 제조된 박막의 불순물 혼입을 크게 억제할 수 있도록 하였고, 반응관으로 사용된 석영관의 직경을 가능한 최소화하여 rf power를 증가시키므로써 Fig. 5에서와 같이 외관상으로도 식별할 수 있을 정도의 플라즈마의 크기를 증가시킬 수 있었다. 또한 매칭박스(matching box)와 반응챔버의 거리를 최소화(약 30cm) 함으로써 rf 노이즈에 따른 플라즈마가 불안정하게 되는 요인을 크게 줄일 수 있었다. $\text{H}_2\text{-CH}_4$ 반응기체로부터 압력을 변화시켜 가면서 Si 기판위에 아몰퍼스 탄소막을 제조하였다. 제조된 박막은 5 torr 대에서는 sp^2 와 sp^3 결합이 혼재되어 있었고, 지속적인 압력증가에 따라 구형모양의 흑연입자들이 우세하였다. 이는 압력증가가 탄소입자들로 하여금 충분한 이온에너지를 갖지 못하게 하는 이유로 보여진다. rf 플라즈마 CVD법은 기존의 다른 CVD법에 비해 플라즈마 밀도가 떨어지는 경향이 있으므로 장시간의 증착시간이 필요하다. 본 연구에서는 낮은 증착시간에서는 sp^2 결합이 우세하였고, 30시간의 증착시간에서는 sp^2 결합

과 sp^3 결합이 혼재하는 것을 관찰할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 교육부 학술연구 조성비 BSRI(물리학)-98-2452에 의해 연구되었습"

참 고 문 헌

1. S.Hirano, K.Shimono and S.Naka, J. Mater. Sci. 17, 1856 (1982).
2. K.Higashi and A.Onodera, Physica 139/140B, 813 (1986).
3. A.Onodera, K.Higashi and Y.Irie, J. Mater. Sci. 23, 422 (1988).
4. W.Thomas, Carbon Nanotubes, CRC Press, Florida, 20 (1997).
5. N.V.Novikov, Physical Features of Diamond, ed. by Naukova Dumka, Kiev (1987).
6. L.Holland and S.M.Ojha, Thin Solid Films, 38, L17 (1976).
7. A.Bubenzer, B.Dischler and A.Nyaiesh, Thin Solid Films, 91 (1982).
8. B.Dischler, A.Bubenzer and P.Koidl, Solid State Commun., 48, 105 (1983).
9. K.Bewilogue, D.Dietrich, L.Pagel, C.Schurer and C.Weissmantel, Surf. Sci. 86, 308 (1979).
10. B.D.Deryagin and D.B.Fedosev, Sci. Am., 233 (1975).
11. B.V.Spitsyn, L.L.Bouilov and B.V.Deryagin, J. Cryst. Growth, 52 (1981).
12. S.Samukawa and S.Furuoya, Jpn. J. Appl. Phys. 32, L1289 (1993).
13. K.Higuchi and S.Noda, Diamond and Related Materials, 1, 220 (1992).
14. Y.Taki and O.Takai, Thin Solid Films, 316, 45-50 (1998).