

# 고주파 플라즈마 CVD에 의한 저 압력에서의 다이아몬드 막의 성장

論 文

50C-2-1

## Deposition of diamond film at low pressure using the RF plasma CVD

具 孝 根\* · 朴 相 鉉\*\* · 朴 在 潤\*\*\* · 金 暎 煥<sup>§</sup>

(Hyo-Geun Koo · Sang-hyun Park · Jae-Yoon Park · Kyoung-Hwan Kim)

**Abstract** - Diamond thin films have been deposited on the silicon substrate by inductively coupled radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition system. The morphological features of thin films depending on methane concentration and deposition time have been studied by scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. The diamond particles deposited uniformly on silicon substrate(10×10[mm<sup>2</sup>]) at the pressure of 1[torr], a methane concentration of 1[%], a hydrogen flow rate of 60[scm], a substrate temperature of 840~870[°C], an input power of 1[kw], and a deposition time of 1[hour]. With increasing deposition time, the diamond particles grew, and than about 3 hours have passed, the graphitic phase carbon thin film with "cauliflower-like" morphology deposited on the diamond thin films.

**Key Words** : Diamond thin film, RF plasma CVD, Raman spectrum

### 1. 서 론

내마모성 보호막으로서 화학기상합성법(chemical vapour deposition, CVD)에 의한 다이아몬드막의 코팅법에는 크게 플라즈마 CVD법과 열전자를 이용하는 CVD법으로 대별된다. 플라즈마 CVD법에는 고주파 플라즈마법과 마이크로파 플라즈마법이 있으며, 두가지 모두 Matsumoto, Kamo 등 일본의 무기재료 연구소에 의하여 개발되었다. 고주파 플라즈마에 의한 다이아몬드의 합성장치에는 기판을 놓는 방법에 따라 수평형[1]과 수직형[2]으로 나눌 수 있다. 일반적으로 고주파에 의한 플라즈마 발생방법에는 결합방법에 따라 용량형 플라즈마(capacitively coupled plasma, CCP)와 유도형 플라즈마(inductively coupled plasma, ICP)로 나눌 수 있으며, 주파수는 일반적으로 27.12, 13.56[MHz]의 ISM주파수와 그 외 4[MHz] 또는 수 백[kHz]를 이용하고 있다. 용량형 플라즈마인 경우 반응기내의 전계를 균등하게 형성시킬 수 있으므로 균일한 박막을 얻을 수 있지만, 다이아몬드 박막보다는 diamond-like carbon(DLC), i-carbon, dense carbon 또는 hard carbon이라 불리는 경질 탄소막이 잘 형성된다. 유도형 플라즈마를 사용하는 경우 전원의 주파수가 낮으면 경질 탄소막이 형성되고, 13.56[MHz] 등 높은 주파수를 사용하면 다이아몬드 막이 형성된다. 13.56[MHz]의 유도형 플

라즈마로 다이아몬드 막을 성장시키는 경우, 석영 반응관의 직경은 30[mm]이고, 수냉 동관의 코일직경은 약 40[mm]가 사용된다. 수소유량은 50[scm], 메탄가스의 농도(CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>)는 1~2[%], 반응관 압력은 4~24[torr]로 하며, 고주파전력을 500~1000[w]로 하여 기판의 온도를 800~1000[°C]로 하면, 다이아몬드가 석출되는 것으로 알려져 있다[3]. 반응관의 압력을 수[torr]이상으로 하여 실리콘 기판 위에 성장시키면 자형면을 가진 입자상 다이아몬드 또는 다이아몬드 막이 성장된다[1],[5],[6]. 그렇지만 기판 위에 부분적으로 성장되기 때문에 다이아몬드 막의 균일성이 부족하여, 내마모성 피막, 다이아몬드 반도체 등 다이아몬드의 우수한 성질을 이용하는 응용에는 거의 이용할 수 없었다. 반응관의 압력을 1[torr]정도로 낮게 하여 메탄과 수소 가스로부터 실리콘기판 위에 다이아몬드를 성장시킨 결과 비다이아몬드상 탄소성분이 많이 함유된 미립 다이아몬드 입자들이 기판 위에 비교적 균일하게 성장되었다[2],[4]. 나고야시 공업연구소의 Haruhiko Ito 등은 다이아몬드 막을 전자소자에 응용할 목적으로 하고, 넓은 면적에 다이아몬드 막을 성장시키기 위하여 13.56[MHz]의 ICP반응기를 제작하고, 11[pa]에서 다이아몬드를 합성하고, 탄소원자의 거동을 조사하였다[7]. 또한 나고야대학의 H. Itoh 등은 절삭용 바이트인 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기판 위에 성장되는 다이아몬드 막의 부착력을 증가시키기 위하여, 33[pa]의 압력 하에서 고주파 플라즈마 CVD법으로 DLC 박막을 성장시키고, 그 위에 마이크로파 플라즈마 CVD법으로 다이아몬드 막을 성장시켰다[8]. 막의 균일성과 성장되는 다이아몬드 막의 기판에 대한 부착력을 증가시키기 위해서는 결정의 크기가 매우 작은 다이아몬드를 균일하게 성장시키는 것이 중요하게 되었다.

본 연구에서는 실리콘 기판 위에 결정의 크기가 1[μm]이하로 매우 작고, 균일한 다이아몬드 막을 성장시키기 위하

\* 正 會 員 : 馬山大 放射線科 助教授

\*\* 正 會 員 : 慶南大 電氣電子工學部 教授 · 工博

\*\*\* 正 會 員 : 慶南大 電氣電子工學部 副教授 · 工博

§ 正 會 員 : 珍迎電機株式會社

接受日字 : 2000年 7月 25日

最終完了 : 2001年 2月 2日

여, 반응관 압력을 1[torr]로 낮게 유지하고, 메탄과 수소가스로부터 실리콘기판 위에 유도 결합된 고주파 플라즈마 CVD법으로 다이아몬드 입자를 성장시키고, 성장되는 입자의 형태와 라만(Raman) 산란특성을 전자현미경과 라만 분광기로 조사하고, 다이아몬드 입자의 성장에 관하여 고찰하였다.

2. 실험방법

실험에 사용한 유도형 고주파 플라즈마 CVD장치의 개략도는 그림 1과 같다. 13.56[MHz]의 고주파전원은 연구실에서 4C×3000을 출력관으로 사용하여 설계 제작한 5[kw]급이며, 석영 반응관은 직경이 50[mm]이고 길이가 750[mm]이며, 부하코일(tank coil)은 직경이 1/4[inch]인 동관으로 내경을 60[mm]로 하여 9회 감았고, 탱크전류에 의한 부하코일의 과열을 방지하기 위하여 동관 내부에 냉각수가 흐르도록 하였다. 부하와 고주파 전원과의 임피던스 정합은 부하코일 양단에 설치된 가변콘덴서를 조절하여 반사전력이 진행전력에 비하여 매우 적도록 조절하였다. 반응관 내에는 기판지지대로 직경 30[mm]의 석영판을 사용하였으며, 기판지지대의 높이는 부하코일의 하부로부터 2번째 권선과 3번째 권선 사이에 위치하도록 조절하였다. 실험에 사용한 가스는 6N의 수소, 5N의 산소, 3N의 메탄가스를 사용하였으며, 가스의 유량측정 및 유량조절은 MFC(mass flow controller, Ueshima, Japan)로 하였으며, 반응관 내의 압력은 주 밸브와 바이패스니들 밸브로 조절하였고, 반응관 압력은 바라트론(baratron, MKS, 626A13TBE)과 디지털 진공계(Okano, VA2076, Japan)로 측정하였다. 기판은 별도의 가열장치를 설치하지 않고, 전자계에 의한 플라즈마와 유도 또는 유전자열에 의해서만 가열되었고, 기판온도는 광고온계(spot thermometer TR-630, Minolta)로 측정하였기 때문에 기판온도가 정확하지는 않지만, 상대적인 기판온도로는 의미가 있을 것이다. 기판으로는 N형 실리콘 웨이프(100)면을 약 10×10[mm]로

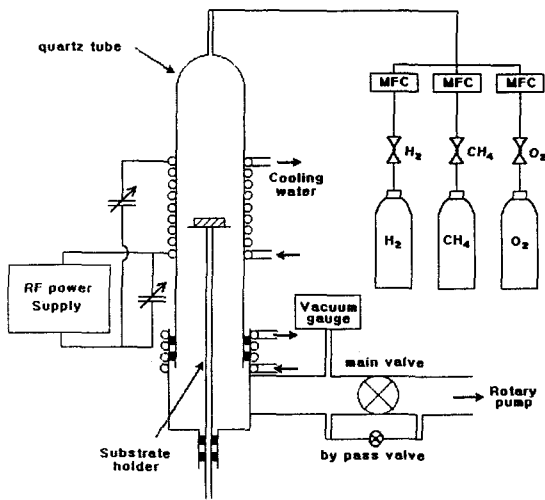


그림 1 고주파 플라즈마 CVD장치의 개략도  
Fig. 1 Schematic diagram of the tubular radio frequency plasma chemical vapor deposition system

거의 일정하게 절단하여 1/4[μm]의 다이아몬드 페스트로연마하고, 증류수(DI water)와 아세톤으로 각각 초음파 세척하여 사용하였다.

실리콘 기판 위에 성장된 입자들의 물성을 측정하기 위하여 주사전자현미경(SEM, ABT-32, Topcon, Japan)과 전계 방사형 주사전자현미경(FE-SEM, Hitachi, S-4200)으로 입자의 형태를 관찰하였고, 514.5[nm]의 아르곤 레이저를 사용하는 라만 분광기(System 2000, Renishaw)로 성장된 입자의 결정성을 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2와 그림3의 (a), (b), (c), (d), (e), (f)는 반응관 압력을 1.0[torr], 고주파전력을 약 1.0[KW], 수소유량을 60 [sccm]으로 고정하고, 메탄가스의 유량을 0.3, 0.6, 1.2, 1.8, 2.4, 3.0[sccm]으로 변화하였을 때, 실리콘 기판 10×10[mm]위에 1[hour]동안 성장된 박막의 표면형태를 전자현미경으로 관찰한 것이다. 기판의 온도는 약 830~870[℃]가 되도록 고주파전력을 가감하였다. 기판 전체에 입자들이 비교적 고르게 성장되었다. 그림 2는 성장된 막의 극히 일부분을 관찰한 것이므로 성장조건을 동일하게 하고, 균일성을 보기 위하여 기판의 중앙 부분을 1,500배로 관찰한 것이고, 그림 3은 그림 2와 동일한 위치의 박막표면을 10,000배로 확대한 사진이다. 그림 2에서 수소에 대한 메탄가스의 농도가 0.5[%]인 (a)와 1.0[%]인 (b)에서는 입자형태이지만, 2.0[%], 3.0[%], 4.0[%], 5.0[%]인 (c), (d), (e), (f)에서는 입자의 밀도가 증가하여 막으로 되었다. 0.5[%]에서는 입자들의 분포가 균일하지 못하지만, 1[%]에서는 비교적 균일하게 입자들이 성장되었다. 2[%]에서 성장된 막은 회백색의 박막이었지만, 3[%] 이상의 막에서는 검은색을 띄기 시작하였으며, 4[%]에서 성장된 막은 전체가 검은 색이었고, 군데군데 막 표면이 일어나 있었다. 5[%]에서 성장된 막에서는 매우 얇고 검은 막이 상당히 많이 일어나 있었으며, (f)의 사진은 아주 얇고, 검은 막이 일어난 부분의 표면을 관찰한 것이다. 4[%]와 5[%]에서 성장된 막의 표면사진 (e)와 (f)에 보이는 백색의 작은 덩어리들은 기판에서 일어난 얇고 검은 막들이 쪼개진 파편 조각들이다. 그림 2의 사진에 나타난 부분은 면적이 약 8×10[μm<sup>2</sup>]로 점과 같이 매우 작은 부분에 불과하지만, 실험에서 얻은 결과는 10×10[mm<sup>2</sup>]인 기판 전체에 비교적 고르게 분포하였다. 이와 같은 결과는 동일한 반응기로 고주파 전력 500[w], 반응관 압력 0.4[torr]로 하고, 수소와 메탄가스로부터 실리콘 기판 위에 다이아몬드상 탄소박막을 성장시킨 앞선 연구결과와 비슷하였다[2]. 수직형 반응관의 압력을 20[torr]이상으로 유지하고, 메탄가스와 수소가스로부터



(a) CH<sub>4</sub> / H<sub>2</sub> = 0.5 [%] (b) CH<sub>4</sub> / H<sub>2</sub> = 1.0 [%]

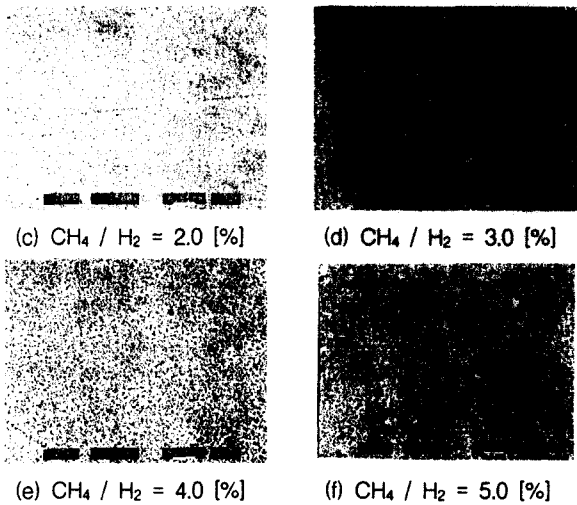
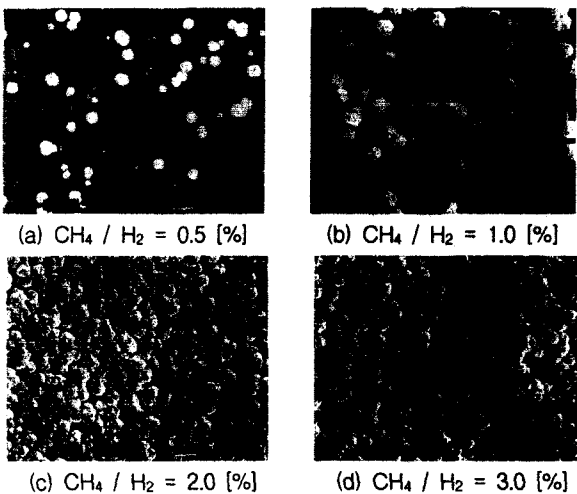


그림 2 메탄 농도의 변화에 따라 실리콘 기판 위에 성장된 박막의 SEM사진 (수소유량 : 60[sccm], 압력 : 1[torr], 기판온도 : 840~870[°C], 입력전력 : 1[kw], 성장시간 : 1[hour])

Fig. 2 SEM micrographs of the thin films deposited on the silicon substrate at the various methane concentration, a hydrogen flow rate of 60[sccm], a total pressure of 1[torr], a substrate temperature of 840~870[°C], an input power of 1[kw], and a deposition time of 1[hour].

13.56[MHz] 고주파 플라즈마로 실리콘 위에 다이아몬드를 성장시키면, SEM사진으로는 균일하더라도 실제 실리콘 기판 위에서는 매우 불 균일하게 박막이 성장되며, 둥근 물결 무늬처럼 형성되는 것이 일반적이다[5],[6].

성장된 박막의 표면을 10,000배로 확대한 그림 3에서 0.5[%]인 (a)에서는 입자의 분포가 1[%]인 (b)에 비하여 고르지 않지만, 입자의 형태는 (b)와 같이 전형적인 다이아몬드 결정체의 형태임을 추정할 수 있고, 큰 입자의 크기는 약 ~0.6[μm]이었다. 수소에 대한 메탄의 농도가 1[%]인 (b)에서 입자의 밀도는 0.5[%]인 경우와 비슷하지만, 입자분포가 좀 더 고르게 분포한 것으로 보인다. 큰 입자의 직경은 약 ~



고주파 플라즈마 CVD에 의한 저 압력에서의 다이아몬드 막의 성장

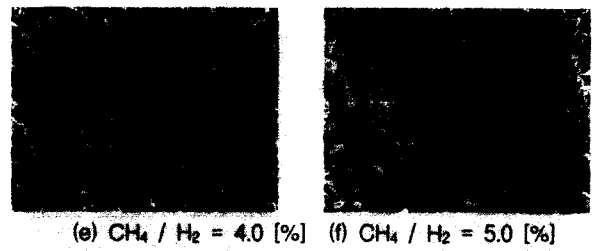


그림 3 메탄 농도의 변화에 따라 실리콘 기판 위에 성장된 박막의 고 배율 SEM사진 (수소유량 : 60[sccm], 압력 : 1[torr], 기판온도 : 840~870[°C], 입력전력 : 1[kw], 성장시간 : 1[hour])

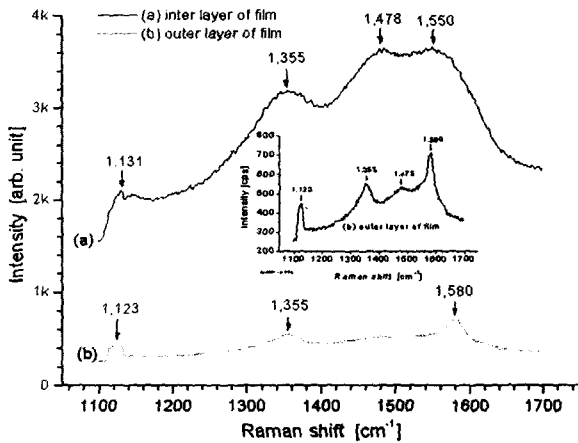
Fig. 3 High-magnification SEM photomicrographs of the thin films deposited on the silicon substrate at the various methane concentration, a hydrogen flow rate of 60[sccm], a total pressure of 1[torr], a substrate temperature of 840~870[°C], an input power of 1[kw], and a deposition time of 1[hour].

0.9[μm]이며, 입자의 형태는 (a)보다 분명해졌고, 쌍정인 20면체, 육팔면체 등 여러 가지의 형태가 섞여있는 것으로 판단된다. 수소에 대한 메탄가스의 농도를 2[%]로 한 (c)에서는 입자의 밀도가 매우 증가되었으며, 입자의 형태는 전형적인 다이아몬드의 단결정과는 달리 미립자들이 뭉쳐진 형상을 하고 있다. 수소에 대한 메탄의 농도가 3[%]인 (d)에서는 입자의 밀도가 2[%]인 (c)와 거의 같으나, 입자의 크기가 조금 작아진 것 같고, 입자의 표면도 약간 거칠어진 형상을 하고 있으며, 표면에 이물질 조각(흑연박막의 조각)이 보이기 시작하였다. 수소에 대한 메탄의 농도가 4[%]인 (e)에서는 입자의 밀도변화는 보이지 않고, 불순물 조각들이 더욱 증가하였으며, 입자의 형태는 더욱 거칠어진 형태를 보였으며, 수소에 대한 메탄의 농도가 5[%]인 (f)에서는 입자의 밀도는 변화가 없지만, 입자의 크기가 많이 작아졌고, 박막 위에 이물질들이 더욱 증가되었다. 기판온도를 변화시키기 위하여 기판지지대의 위치를 그림 4는 그림 2-(f)와 동일한 시료로서 표면을 덮고 있는 검고 얇은 막이 남아 있는 부분과 일어난 부분의 경계를 관찰한 사진이며, 위쪽의 주름이 많이 진 검고 얇은 막, 즉 양배추 꽃잎과 같은 부분(cauliflower-like region)과 주름이 많이 진 검고 얇은 막이 일어난 부분의 라만 시프트(raman shift)를 조사한 것이고, 마이크로 라만의 레이저 포커스를 100[%]로 측정면적을 최대로 하여 측정하였다. 결정성물질은 X-선 회절, 전자회절 등이 유효한 수단이지만, 비정질 탄소(amorphous carbon)에 대하여서는 그다지 유효하지 않다. 라만 분광법(Raman spectrometry)은 탄소의 구조를 민감하게 반영하는 스펙트럼을 얻을 수 있기 때문에 비정질 탄소를 검출하는 유효한 수단이지만, 이 구조를 해석하는 것은 아직 명확하게 정립되어있지 않다.

CVD법에 의한 DLC(diamond like carbon) 또는 다이아몬드 박막의 성장에 관한 연구에서 성장조건에 따라 다르지만 성장된 막의 라만 스펙트럼을 조사하면, 흑연의 1580[cm<sup>-1</sup>] 밴드는 다이아몬드의 1,332[cm<sup>-1</sup>] 밴드에 비하여 약 50배 강하게 나타난다. 이 두 피크 이외에도 1,355[cm<sup>-1</sup>], ~1150[cm<sup>-1</sup>], ~1470[cm<sup>-1</sup>], ~1550[cm<sup>-1</sup>]에도 중심을 둔 완만



(1) SEM photomicrograph of inter layer and outer layer in fig. 2-(f)



(2) Raman spectra of inter layer and outer layer of in fig. 2-(f)

그림 4 그림 2-(f)시료의 표면 사진과 라만 스펙트라  
Fig. 4 SEM photomicrograph and Raman spectra of the Fig. 2-(f)

한 피크가 존재한다.

R. J. Nemanich 등은  $1,355[\text{cm}^{-1}]$ 는 미결정 흑연 (microcrystalline graphite)의 first order 스펙트럼이고,  $1,330[\text{cm}^{-1}]$ 에 약한 피크가 있을 때  $\sim 1,175[\text{cm}^{-1}]$ 의 피크는 비결정 또는 비정질 다이아몬드로 해석할 수 있다고 하였고 [10], Walter A. Yarbrough는 결정크기가  $\sim 1$ 에서  $100[\text{nm}]$ 정도인 미립 다이아몬드(nano-crystalline diamond) 시료는  $\sim 1,133$ 에서  $1,140[\text{cm}^{-1}]$ 에 중심을 둔 완만한 피크를 추가하는 특징을 갖고 있다고 하였다[11]. 그리고 P. Gonon 등은 다이아몬드 결정면에 2차 핵이 생성되면, 다이아몬드의 FWHM (full width at half maximum)가 증가되고  $1520\sim 1530[\text{cm}^{-1}]$ 의 피크가 증가된다고 하였다[12].

L. Fayette 등은 마이크로파 플라즈마 CVD로 실리콘 기판 위에 다이아몬드를 성장시키고, 수소에 대한 메탄의 농도를  $1[\%]$ 로 하였을 때, 성장시간(deposition time)이 경과함에

따라  $1500[\text{cm}^{-1}]$ 부근의 피크가 증가되었고, 이는 막에 비정질 탄소성분이 증가되는 것으로 해석하였고, 수소에 대한 메탄의 농도를  $2[\%]$ 로 하고, 실리콘 기판 위에 미립 다이아몬드의 성장시간에 따른 라만 스펙트라를 분석한 결과, 다이아몬드 피크 이외에 두 그룹의 밴드 즉 비정질 DLC상을 나타내는  $1,350$ 과  $1,550[\text{cm}^{-1}]$ 의 밴드와 fine-grained diamond 막을 나타내는  $1,150$ 과  $1,470[\text{cm}^{-1}]$ 의 밴드가 있음을 파악하였다. 그리고 수소에 대한 메탄의 농도를  $2[\%]$ 로 하고, 실리콘 기판 위에 흑연을 성장시킬 때 성장시간에 따른 라만 스펙트라를 조사한 결과 disordered graphite를 나타내는  $1,350$ 과  $1,580\sim 1,600[\text{cm}^{-1}]$ 에 중심을 둔 두개의 완만한 피크를 나타내었다[9].

Junegie Hong 등은 ECR-rf 플라즈마로 a-C:H막을 성장시키고 라만 스펙트럼을 조사한 결과, 약  $1,580[\text{cm}^{-1}]$ 에 중심을 둔 G 피크, 약  $1,355[\text{cm}^{-1}]$ 에 중심을 둔 D 피크 이외에 미립 다이아몬드상(nano-crystalline diamond phase)을 나타내는  $1,170[\text{cm}^{-1}]$ 의 피크와 다이아몬드 전구체상(diamond precursor phase)을 나타내는  $1,480[\text{cm}^{-1}]$ 피크가 있다는 것을 발표하였다[13].

그림 4-(2)의 라만 스펙트라(Raman spectra)에서 (a)는 양배추 꽃잎과 같은 박막이 벗겨진 부분(내부 층 박막)의 라만 스펙트럼이고, (b)는 양배추 꽃잎과 같은 박막(외부 층 박막)의 라만 스펙트럼이다. 가운데 표시된 라만 스펙트럼은 (b)의 피크강도가 (a)에 비하여  $1/5\sim 1/7$ 배로 미약하기 때문에 (b)의 피크를 관찰하기 위하여 감도의 범위를 줄여서 표시한 것이다. (a)와 (b)를 비교하면 (b)부분 즉 양배추 꽃잎과 같은 박막에는  $1,123$ ,  $1,355$ 와  $1,580[\text{cm}^{-1}]$ 에 라만 피크가 있고,  $1,580[\text{cm}^{-1}]$ 피크의 감도가  $1,355[\text{cm}^{-1}]$ 피크의 감도보다 큰 것으로 보아 미립 다이아몬드와 미립 흑연이 많이 함유된 흑연막으로 생각된다. 양배추 꽃잎과 같은 박막이 벗겨진 부분인 (a)에는  $1,131$ ,  $1,355$ ,  $1,478$ 과  $1550[\text{cm}^{-1}]$ 에 피크가 있는 것으로 보아,  $1,131$ 과  $1,478[\text{cm}^{-1}]$ 의 라만 밴드는 fine-grained diamond를 나타내고,  $1,355$ 와  $1,550[\text{cm}^{-1}]$ 의 라만 밴드는 비정질 DLC를 나타내므로 양배추 꽃잎과 같은 박막이 벗겨진 부분인 (a)에는 미립 다이아몬드가 함유된 비정질 DLC박막으로 판단된다. 또한 그림 3-(d),(e),(f)에 보이는 이물질은 양배추 꽃잎과 같은 박막, 즉 흑연박막의 조각으로 생각된다.

그림 5는 실리콘 기판 위에 성장된 입자들의 정성을 분석하기 위하여 Raman shift를 조사한 것이다. 이때 레이저의 focus를  $0[\%]$ 로 하여 감도를 높여 측정하였다. 천연다이아몬드의 라만 선은  $1,333[\text{cm}^{-1}]$ 이지만, 전반적으로 예리한 피크는 없고, 미립 다이아몬드의 라만 밴드로 생각되는 약  $1,130$ 과 약  $1,450[\text{cm}^{-1}]$ 에 중심을 둔 완만한 피크와 DLC 박막의 라만 밴드로 생각되는 약  $1,355$ 와 약  $1,550[\text{cm}^{-1}]$ 에 중심을 둔 완만한 피크가 나타나 있다. 수소에 대한 메탄가스의 농도가  $0.5[\%]$ 인 (a)에서는 두 그룹의 라만 밴드 이외에  $1,420[\text{cm}^{-1}]$ 에 중심을 둔 적고 완만한 피크만 존재하고,  $1,333[\text{cm}^{-1}]$ 에 다이아몬드의 피크는 보이지 않았다.  $1,420[\text{cm}^{-1}]$ 의 피크는  $\text{CH}_2$  bending에 의한 것으로 생각되며, 다이아몬드의 피크가 나타나지 않는 것은 그림 2-(a)에 나타난 바와 같이 입자의 크기가 약  $0.6[\mu\text{m}]$ 로 레이저 비임의 크

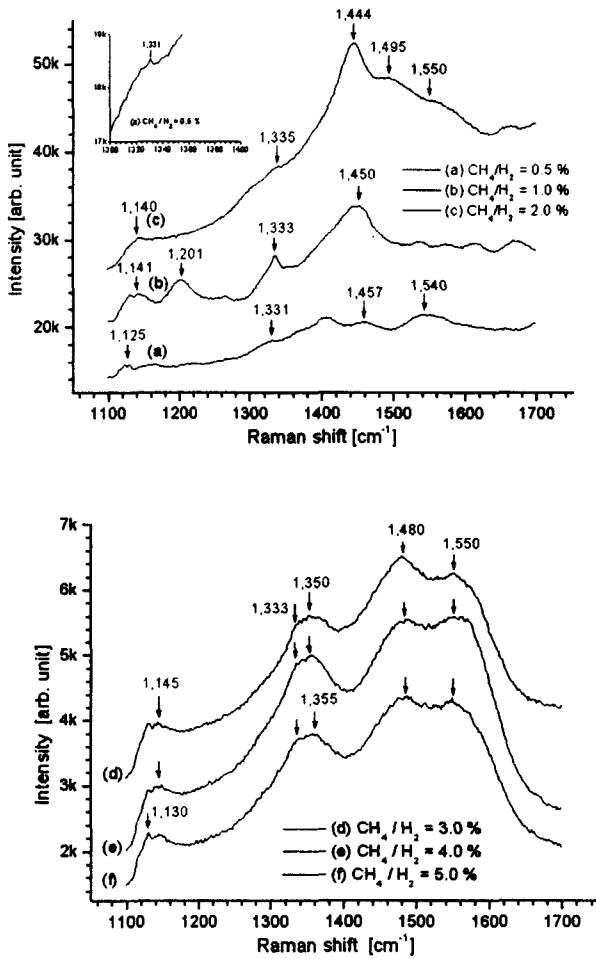


그림 5 메탄 농도의 변화에 따라 실리콘 기판 위에 성장된 박막의 라만 스펙트라 (수소유량 : 60[sccm], 압력 : 1[torr], 기판온도 : 840~870[°C], 입력전력 : 1[kw], 성장시간 : 1[hour])

Fig. 5 Raman spectra of the thin films deposited on the silicon substrate at the various methane concentration, a hydrogen flow rate of 60[sccm], a total pressure of 1[torr], a substrate temperature of 840~870[°C], an input power of 1[kw], and a deposition time of 1[hour].

기 1[ $\mu\text{m}$ ]에 비하여 작고 입자의 밀도가 매우 적기 때문에 다이아몬드성분에 의한 라만 산란되는 양이 매우 적기 때문으로 생각되고, 1,330[ $\text{cm}^{-1}$ ]부근의 파수에서 감도범위를 적게한 결과 위쪽의 작은 그래프와 같이 작지만 1,333[ $\text{cm}^{-1}$ ]에 다이아몬드의 라만 선이 있음을 알았다. 메탄가스의 농도가 1[%]인 그림 4-(b)에서는 1,333[ $\text{cm}^{-1}$ ]에 작지만 다이아몬드의 피크가 있음을 알 수 있고, 1,141, 1,201과 1,450[ $\text{cm}^{-1}$ ]부근에 중심을 둔 크고 완만한 피크로 보아 기판에 보이는 입자상 다이아몬드 이외에 보이지 않지만 미립 다이아몬드 또는 비정질 다이아몬드가 있는 것으로 추정된다. 수소에 대한 메탄의 농도를 2[%]로 증가시킨 박막인 그림 4-(c)에서

다이아몬드 피크는 매우 작아져서 1,335[ $\text{cm}^{-1}$ ]에 흔적만이 남아있고, 1,444[ $\text{cm}^{-1}$ ]부근에 중심을 둔 크고 완만한 피크가 나타났다. 그리고 작지만 1,140, 1,495, 1,550[ $\text{cm}^{-1}$ ]에 피크가 있는 것으로 보아, 그림 3-(c)의 입자는 비정질 탄소성분이 함유된 미립 다이아몬드의 응집덩어리로 생각할 수 있다.

수소에 대한 메탄의 농도가 3[%]이상인 그림 2의 (d), (e), (f)인 막의 라만 산란 감도는 수소에 대한 메탄의 농도가 2[%]인 그림 5의 (c)의 감도에 비하여 약 1/10로 감소되었기 때문에 동일 감도범위로 같이 나타낼 수 없어서, 별도의 스케일로 나타내었다. 메탄의 농도에 관계없이 라만 스펙트라는 비슷한 특성을 나타내었고, 미립 다이아몬드를 나타내는 1,130~1,145[ $\text{cm}^{-1}$ ]와 1,480[ $\text{cm}^{-1}$ ]에 중심을 둔 완만한 피크와 DLC의 라만 밴드인 1,355[ $\text{cm}^{-1}$ ]와 1,550[ $\text{cm}^{-1}$ ]에 중심을 둔 피크로 대별된다. 그리고 메탄농도가 2[%]인 (c)에 비하여 DLC 라만 밴드가 미립 다이아몬드의 라만 밴드에 비하여 상대적으로 증가하였으므로, (d), (e), (f)인 박막에는 미립 다이아몬드가 함유된 DLC막으로 평가된다. 다이아몬드의 성장은 멈추게 되기 때문에 흑연상 탄소박막만이 성장되는 것으로 생각할 수 있다.

입자크기와 성장시간과의 비를 다이아몬드의 성장률로 나타내면, 약 0.3[ $\mu\text{m}/\text{h}$ ]로 된다. 이는 Haruhiko Ito 등이[7] 저압력 ICP 반응기를 제작하고, 반응관 압력 11[pa], 고주파 전력 800[W],  $\text{CH}_4 / \text{H}_2 = 5 / 95$ [sccm]로부터 실리콘 기판 위에 3시간 동안 성장시킨 다이아몬드 입자의 성장률이 16[nm/h]인 것에 비하면 약 20배로서 매우 빠른 성장률을 나타낸 것이다. 재현성과 기판온도에 따른 효과를 보기 위하여 기판지지대의 높이를 부하코일의 하부로부터 2번째 권선과 3번째 권선 사이에서 2번째 권선과 같은 높이가 되도록

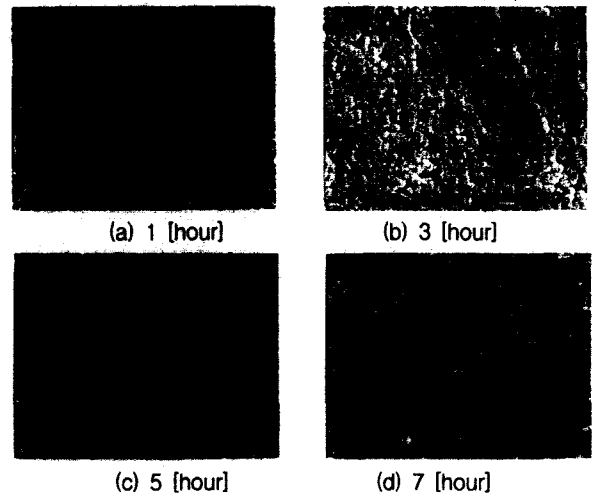


그림 6 성장시간에 따라 실리콘 기판 위에 성장된 박막의 SEM사진(수소유량 : 60[sccm], 메탄농도 : 1[%], 압력 : 1[torr], 기판온도 : 830~870[°C], 입력전력 : 1[kw])

Fig. 6 SEM photomicrographs of the thin films deposited on the silicon substrate at the various deposition time.(a methane concentration of 1[%], a hydrogen flow rate of 60[sccm], a total pressure of 1[torr], a substrate temperature of 830~870[°C], and an input power of 1[kw])

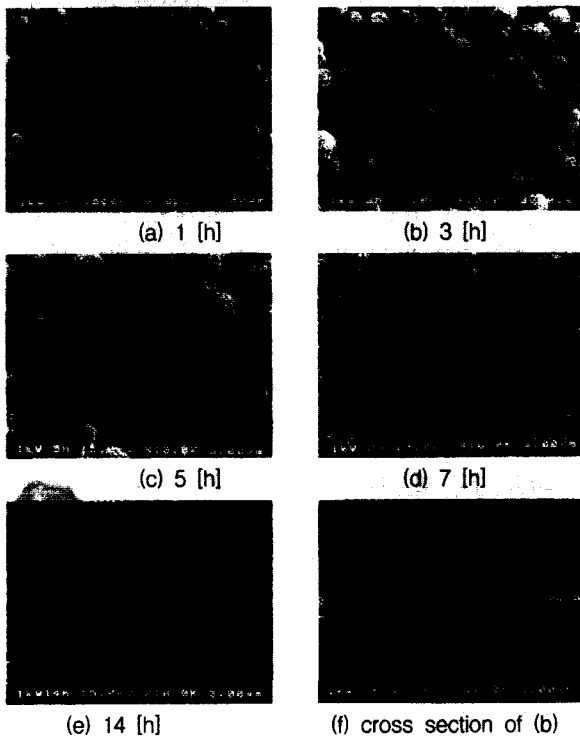


그림 7 성장시간에 따라 실리콘 기판 위에 성장된 박막의 SEM사진(수소유량 : 60[sccm], 메탄농도 : 1[%], 압력 : 1[torr], 기판온도 : 780~820[°C], 입력전력 : 1[kw])

Fig. 7 SEM photomicrographs of the thin films deposited on the silicon substrate at the various deposition time.(a methane concentration of 1[%], a hydrogen flow rate of 60[sccm], a total pressure of 1[torr], a substrate temperature of 780~820[°C], and an input power of 1[kw])

조금 낮추었다. 그림7은 그림 6의 합성조건과 수소유량, 수소유량에 대한 메탄농도, 반응관 압력, 반응관에 인가된 고 주파전력은 동일하지만, 기판지대의 높이를 조금 낮게하고 성장시간을 달리 하였을 때 실리콘 기판 위에 성장된 박막의 형태를 나타낸 것이다. 이 때 실리콘기판의 온도는 약 780~820[°C]로 그림 6의 기판온도보다 약 50[°C] 낮게 되었다. 성장시간이 1, 3, 5시간으로 증가됨에 따라 입자의 크기는 증가되었으나, 입자표면에 미립자들이 많이 성장되었다. 성장시간이 7시간인 그림7의 (d)에서는 막으로 성장되었고, 입자표면에는 미립자로 더욱 많이 성장되어 있다. 성장시간이 14시간인 그림7의 (e)에서는 큰 입자의 형태는 보이지 않고, 미립자들이 성장된 평탄한 막으로 성장되었다. 그림 6과의 표면형태와 입자의 밀도의 차이는 기판온도의 차이에 기인 된 것으로 생각된다. 그림7의 (f)는 3시간 성장된 막의 단면을 나타낸 것이며, 큰 입자의 크기는 약 1[μm]이며, 두께는 약 0.8[μm]가 되었다.

그림 8은 성장시간을 달리 하였을 때 실리콘 기판 위에 성장된 입자 또는 막 즉 그림7의 입자들의 라만 산란을 조사한 것이다. 정확한 경향을 조사하기 위하여 입자 또는 막

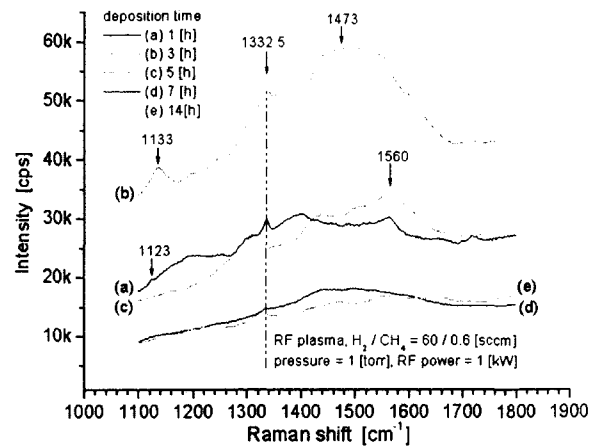


그림 8 성장시간에 따라 실리콘 기판 위에 성장된 박막의 Raman spectra (수소유량 : 60[sccm], 메탄농도 : 1[%], 압력 : 1[torr], 기판온도 : 780~820[°C], 입력전력 : 1[kw])

Fig. 8 Raman spectra of the thin films deposited on the silicon substrate at the various deposition time.(a methane concentration of 1[%], a hydrogen flow rate of 60[sccm], a total pressure of 1[torr], a substrate temperature of 780~820[°C], and an input power of 1[kw])

이 성장된 막의 중앙 부분을 측정하였고, 측정시 time, accumulation, gain, power, focus 등 측정조건을 동일하게 하고 측정 한 것이다. 성장시간이 1시간인 (a)와 3시간인 (b)에서는 1332.5[cm<sup>-1</sup>]에 다이아몬드의 특성피크가 명확하게 존재하며, 5시간, 7시간, 14시간인 (c), (d), (e)에서는 1332.5[cm<sup>-1</sup>]부근에 다이아몬드의 특성피크의 흔적만이 남아 있었다. 성장시간이 1시간인 (a)에는 1123[cm<sup>-1</sup>]에 미결정 다이아몬드 피크가 매우 작게 존재하지만, 3시간인 (c)에서는 1133[cm<sup>-1</sup>]과 1473[cm<sup>-1</sup>]부근에 미결정 다이아몬드의 피크가 상당히 크게 나타났다. 이는 그림 7의 (b)사진에서 나타난 바와 같이 입자표면에 성장된 미립입자의 영향으로 생각되며, 이는 성장시간이 1시간부터 3시간까지는 다이아몬드 성분도 증가되지만 동시에 미결정 다이아몬드가 성장됨을 나타내고 있다. 성장시간이 5시간인 그림 7의 (c)사진에서 입자의 크기가 굵어지고, 표면에 미립자들이 더욱 많이 성장된 점과 그림 8의 (c)에서 1332.5[cm<sup>-1</sup>]의 다이아몬드 피크가 매우 적게 줄어들고, 또한 1560[cm<sup>-1</sup>]부근에 완만하고 큰 피크가 있는 것으로 보아 다이아몬드 성분뿐만 아니라 미결정 다이아몬드도 성장을 멈추고, 입자표면에 다이아몬드상 탄소(DLC)입자의 성장으로 바뀌는 것으로 생각된다. 성장시간이 더욱 길어진 7시간인 (d)와 14시간인 (e)에서는 DLC 즉 경질탄소막에 가까운 라만 산란을 나타내었다.

L. Fayette 등이 마이크로파 플라즈마 CVD법으로 실리콘 기판 위에 다이아몬드를 성장시키고, 수소에 대한 메탄의 농도를 1[%]로 하였을 때, 성장시간(deposition time)이 경과함에 따라 1500[cm<sup>-1</sup>]부근의 피크가 증가되었고, 이는 막에

비정질 탄소성분이 증가되는 것으로 해석한 것[12]과 비슷한 경향을 나타내었다.

그림 9는 그림8의 Raman spectra에서 1332.5[cm<sup>-1</sup>]의 다이아몬드 피크의 감도와 1350~1600[cm<sup>-1</sup>]의 비다이아몬드상 탄소피크의 감도비(I<sub>diamond</sub> / I<sub>nondiamond</sub>)를 성장시간에 따라 나타낸 것이다. 성장시간이 증가됨에 따라 I<sub>diamond</sub> / I<sub>nondiamond</sub>가 감소됨을 알 수 있고, 이는 성장시간이 증가됨에 따라 비다이아몬드상 탄소성분이 주로 성장된다는 것을 의미한다.

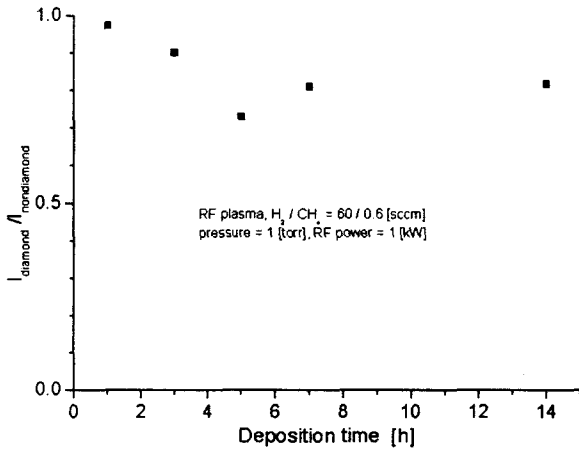


그림 9 성장시간에 따라 실리콘 기판 위에 성장된 박막의 Raman spectra의 I<sub>diamond</sub> / I<sub>nondiamond</sub> (수소유량 : 60[sccm], 메탄농도 : 1[%], 압력 : 1[torr], 기판온도 : 780~820[°C], 입력전력 : 1[kw])

Fig. 9 I<sub>diamond</sub>/I<sub>nondiamond</sub> of Raman spectra of the thin films deposited on the silicon substrate at the various deposition time.(a methane concentration of 1[%], a hydrogen flow rate of 60[sccm], a total pressure of 1[torr], a substrate temperature of 720~820[°C], and an input power of 1[kw])

그림 6과 그림 7을 비교하면, 13.56[MHz]의 유도형 고주파 플라즈마 CVD법으로 반응관 압력을 1[torr]로 수소에 대한 메탄의 농도를 1[%]로 하고, 메탄과 수소의 혼합가스로부터 실리콘 기판 위에 다이아몬드 박막을 성장시킬 때, 성장시간이 3시간을 경과하면 기판온도가 높은 경우 흑연상 탄소막이 성장되고, 기판온도가 낮으면 DLC막으로 성장되는 것으로 생각된다. 따라서 본 실험과 같은 반응조건에서는 성장시간이 3시간 이내로 하여야 다이아몬드 막을 성장시킬 수 있다고 판단된다.

### 3. 결 론

13.56[MHz]의 유도형 고주파 플라즈마 CVD장치를 사용하여, 수소유량 60[sccm], 메탄유량 0.6[sccm], 고주파전력 약 1,000[W], 반응관 압력 1[torr]의 플라즈마로 실리콘 기판(10×10[mm]) 위에 1[h]동안 성장시킨 결과, 비교적 균일한 다이아몬드 박막을 얻을 수 있었다. 수소에 대한 메탄의 농

도가 2[%]에서는 비다이아몬드상 탄소성분이 증가되었고, 3[%]이상에서는 흑연상 탄소성분이 매우 증가되었다. 또한 입자상 다이아몬드가 성장되던 1[%]에서도 성장시간이 경과됨에 따라 다이아몬드 입자의 성장은 정지되고, 그 위에 흑연상 탄소막 또는 DLC막의 생성이 증가되었다.

메탄과 수소의 혼합가스로부터 실리콘 기판 위에 반응관 압력을 1[torr]로 하여 다이아몬드 박막을 성장시킬 때, 반응조건으로 수소에 대한 메탄의 농도를 1[%]로 하고 성장시간을 3시간 이내로 하면, 비정질 탄소성분이 비교적 적고 결정크기가 매우 적은 다이아몬드 막을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

### 참 고 문 헌

- [1] S. Matsumoto, "Chemical vapour deposition of RF glow discharge", J. Mater. Sci. Letters, No. 4, pp.600-602(1985)
- [2] 박상현, 이덕출, "고주파 플라즈마 CVD법에 의한 다이아몬드상 탄소박막의 합성", 대한전기학회, Vol. 39, No. 10, pp. 1037-1043(1990)
- [3] 加茂陸和, "ダイヤモンドの氣相合成", 日本金屬學會會報, 第28卷, 第6号, pp.483-492,1989
- [4] 박상현, 박재운, 구효근, 김경환, "저 압력에서의 다이아몬드 합성", 1999년도 대한전기학회 추계학술대회 논문집,
- [5] 박상현, 장재덕, 최종규, 이취중, "고주파 플라즈마CVD법에 의한 Diamond 박막의 성장과 특성", 한국진공학회지, Vol.2, No.3, pp.346-354(1993)
- [6] 이상희, 이덕출, "RF 플라즈마CVD에 의한 CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합기체로부터 다이아몬드 박막의 합성", 대한전기학회, vol.47, No. 11, pp.1966-1971(1998)
- [7] H. Ito, K. Ten, M. Ishikawa, M. Ito, T. Takeo, T. Kato and T. Goto, "Diamond Deposition and Behavior of Atomic Carbon Species in a Low-Pressure Inductively Coupled Plasma", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38, part 1, No. 7B, pp.4504-4507, 1999
- [8] H. Itoh, S. Lee, K. Sugiyama, H. Iwahara and T. Tsutsumoto, "Adhesion improvement of diamond coating on silicon nitride substrate", Surface and Coatings Technology 112 pp.199-203, 1999
- [9] R. J. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky and R. E. Shroder, "Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamond like thin films", J. Vac. Sci. Technol. A6(3), May/Jun, pp.1783-1786, 1988
- [10] Walter A. Yarbrough, "Vapor-Phase-Deposited Diamond-Problems and Potential", J. Am. Ceram., Vol.75, No.12, pp.3179-3200, 1992
- [11] P. Gonon, E. Gheeraert, A. Denruville and L. Abello, "Raman study of diamond films deposited by MPCVD: effect of the substrate position", Thin Solid Films, 256, pp. 13-22, 1995[13] Junegie Hong, Antoine Goulet and Guy Turban, "Ellipsometry and

Raman study on hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) films deposited in a dual ECR-r.f. plasma", Thin Solid Films, 352, pp.41-48, 1999

[12] L. Fayette, B. Marcus, M. Mermoux, N. Rosaman, L. Abello and G. Lucazeau, "A sequential Raman

analysis of the growth of diamond films on silicon substrates in a microwave plasma assisted chemical vapor deposition reactor", J. Mater. Res., Vol. 12, No. 10, Oct. pp. 2686-2698, 1997

## 저 자 소 개



구 효 근 (具 孝 根)

1964년 12월 17일 생. 1994년 경남대학교 전기공학과 졸업(석사). 2001년 동 대학원 박사과정. 현재 마산대학 방사선과 조교수  
Tel : 055-230-1277

E-mail : hgkoo@masan-c.ac.kr



박 상 현 (朴 相 鉉)

1950년 1월 27일 생. 1973년 경북대 물리학과 졸업. 1975년 동 대학원 교육대학원 공업교육전공 졸업(석사). 1984년 인하대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1990년 동 대학원 졸업(박사). 현재 경남대 전기전자

공학부 교수

Tel : 055-249-2631

E-mail : plasma@kyungnam.ac.kr



박 재 윤 (朴 在 潤)

1960년 4월 15일 생. 1986년 경남대학교 전기공학과 졸업. 1988년 인하대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1991년 동 대학원 졸업(박사). 1991-1992년 일본 出形대학 전기정보공학과 객원연구원. 1996-1997년

캐나다 McMartereogkr 응용물리학과 Post-doc. 현재 경남대 공대 전기전자공학부 부교수

Tel : 055-249-2636

E-mail : jypark@kyungnam.ac.kr



김 경 환 (金 暎 煥)

1971년 4월 18일 생. 1997년 경남대학교 전기공학과 졸업. 2000년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 진영전기주식회사  
Tel : 055-256-6996

E-mail : plasma-kkh@hanmail.net