

<연구논문>

## MWPECVD법에 의한 다이아몬드의 고속성장

박재철 · 홍성태 · 방근태

영진전문대학 전자과  
(1994년 2월 15일 접수)

### High Growth of Diamond Films by MWPECVD

J. C. Park, S. T. Hong and K. T. Bang

Department of Electronics Yeung-Jin Junior College  
(Received February 15, 1994)

**요 약** - MWPECVD법으로  $\text{CH}_3\text{CHO}-\text{H}_2$ 계와  $\text{CH}_4-\text{H}_2-\text{O}_2$ 계로부터 Si기판 위에 다이아몬드박막을 성장시키고, 성장된 박막을 SEM, XRD 및 Raman 분광기로 평가하고, 박막과 입자의 성장율을 조사하였다. 마이크로파전력 950 W, 반응관압력 80 torr, 수소유량 200 sccm, 기판온도 950°C 및  $\text{CH}_3\text{CHO}$  농도 3.5%로 5시간 성장시킨 다이아몬드의 박막성장율은 4  $\mu\text{m/hr}$ 가 되었고, 12% $\langle\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CHO}\rangle$  14%의 산소농도에서 비다이아몬드상 탄소성분을 가장 효과적으로 에칭할 수 있음을 추정할 수 있었다. 마이크로전력 800 W, 반응관압력 80 torr, 수소유량 80 sccm, 메탄농도 7%,  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  농도 40% 및 기판온도 960°C로 Si기판 위에 5시간 성장시킨 다이아몬드의 박막성장율은 3.2  $\mu\text{m/hr}$ 가 되었다.

**Abstract** - Diamond thin films were deposited on Si substrate from  $\text{CH}_3\text{CHO}-\text{H}_2$  system and  $\text{CH}_4-\text{H}_2-\text{O}_2$  system by MWPECVD, and the deposited films were identified by SEM, XRD and Raman spectroscopy, and the growth rate was investigated. The growth rate of diamond films was 4  $\mu\text{m/hr}$  and it of diamond particles was 11.5  $\mu\text{m/hr}$  at the condition of power: 950 W, pressure: 80 torr,  $\text{H}_2$  flow rate: 200 sccm, substrate temp.: 950°C and  $\text{CH}_3\text{CHO}$  concentration: 3.5% and deposition time: 5 hr. It was deduced that etching of non-diamond phase carbon components was the most effective at 12% $\langle\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CHO}\rangle$  14% of  $\text{O}_2$  concentration. The growth rate of diamond films was 3.2  $\mu\text{m/hr}$  at the condition of power: 800 W, pressure: 80 torr,  $\text{H}_2$  flow rate: 80 sccm, substrate temp.: 960°C,  $\text{CH}_4$  concentration: 7%,  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  concentration: 40% and deposition time: 5 hr

### 1. 서 론

지난 20여년간 저압기상합성법에 의한 다이아몬드 합성에는 열CVD법과 플라즈마CVD법이 주로 사용되었으며, 플라즈마CVD법에는 직류플라즈마CVD법, 고주파플라즈마CVD법, 마이크로파 플라즈마CVD법 등으로 나눌 수 있으며, 글로우방전을 이용하는 고주파 플라즈마CVD법과 마이크로파 플라즈마CVD법(microwave plasma enhanced chemical vapor deposition:

이 논문은 1993학년도 영진전문대학 학술연구 조성비에 의해 연구되었음.

MWPECVD)은 저온플라즈마에 속하며, 마이크로파여기 플라즈마는 고주파여기 플라즈마에 비하여 국부적으로 강력한 플라즈마를 발생시킬 수 있고, 원자종을 생성하는데 적당한 방법이며, 최대 이온에너지가 고주파여기 플라즈마에 비하여 매우 적게 되는 이점이 있기 때문에 근래에 와서 다이아몬드합성에 많이 이용되는 플라즈마CVD법이다. 그러나 MWPECVD법은 열CVD방법인 열필라멘트CVD법에 비하여 다이아몬드박막의 성장율이 낮은 것이 결점이다. Hirose 등은 열필라멘트CVD법으로  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  등 함산소유기화합물과 수소의 혼합가스를 탄소원으로 하여 다이아몬드

성장율을 40  $\mu\text{m/hr}$ 로 고속성장시켰다[1]. 한편 MWPECVD법으로는 Yukio 등이  $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-H}_2\text{O}$  혼합가스로부터 2  $\mu\text{m/hr}$ [2], Chen 등은  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-CO}$  및  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-O}_2$ 의 가스로부터 1~1.3  $\mu\text{m/hr}$ [3, 4]의 성장율을 갖는 다이아몬드박막을 성장시켰다.

본 연구에서는 MWPECVD 방법을 사용하고, 탄소원으로서의 메틸기의 해리에너지가 매우 낮은 아세트알데히드와 수소의 혼합가스, 메탄과 수소 및 산소의 혼합가스를 사용하여 Si기판 위에 비교적 비다이아몬드상 탄소성분이 적은 다이아몬드박막을 성장시키고, 다이아몬드의 박막성장율과 입자성장율을 조사하였다.

## 2. 실험방법

실험에 사용한 장치의 계략도를 Fig. 1에 나타내었다. 석영반응관은 직경 50  $\phi$ , 길이 400 mm이며, 기판 지지대의 상부는 20  $\phi$ 의  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 로 되어 있고, 하부는 25  $\phi$ 의 스텐레스봉이며, 내부에 냉각수가 순환되게 되어 있다. 가스유량은 MFC(mass flow controller,

Ueshima, 5850TR)로 조절하였고, 반응관내의 압력은 디지털진공계(digital vacuum gauge, OKANO, VA-2076)로, 액체시료 기화조내의 압력은 Hg-마노메타로 측정하였다. 기판으로는 Si웨이퍼(100)면을 18 $\times$ 18 mm로 절단한 후 1  $\mu\text{m}$  다이아몬드ペース트(diamond paste)로 연마하여 사용하였고, 기판의 온도는 광온계(spot thermometer, Minolta, TR-630)로 측정하였다. 탄소원으로서의 특급시약 아세트알데히드( $\text{CH}_3\text{CHO}$ )를 기화시킨 후 5 N의 수소가스 및 4 N의 산소와 혼합하여 사용하였고, 아세트알데히드농도는 반응관 압력을 수소와 산소의 혼합가스로 소정의 압력을 유지하고, 기화된 아세트알데히드가 반응관에 도입될 때 증가되는 반응관 압력차를 측정하여 계산하였다. 실험에 사용된 조건은 마이크로파전력 750~950 W, 반응관압력 80 torr, 수소유량 80~200 sccm, 산소유량 0.8~1.2 sccm, 수소에 대한 아세트알데히드농도는 0.6~5%, 수소에 대한 메탄농도는 1~10%, 반응시간 5~7.5 hr으로 하였다. 석출된 박막 또는 입자의 성장율은 금속현미경 또는 주사형전자현미경(SEM)으로 단면을 촬영하여 계산하였으며, 석출물의 평가에는 주사형전자현미경에 의한 관찰, X-선 회절법 및 Raman 분광법에 의하여 행하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

함산소유기화합물중 해리에너지가 낮은 아세트알데히드와 수소의 혼합가스를 탄소원으로 하고 Si(100)웨이퍼 위에 MWPECVD법으로 성장시킨 다이아몬드박막과 입자의 표면형태, 성장률, X-선회절 및 Raman분광을 조사하였다. Fig. 2는 반응관압력 80 torr, 수소유량 200 sccm, 방전전력 800~950 W, 기판온도 950~1,000 $^{\circ}\text{C}$  및 반응시간 5시간(단, Fig. 2(j)인 5%의 시료만 7.5시간)으로 하였을 때, 아세트알데히드의 농도에 따른 다이아몬드박막 및 입자의 SEM사진이다. 아세트알데히드를 탄소원으로 한 다이아몬드 성장에 관한 연구는 많지 않지만, 열필라멘트법으로 성장시킨 경우 박막의 성장율은 약 10  $\mu\text{m/hr}$ 로 알려져 있으나[5], MWPECVD법에 의한 보고는 없었다. 아세트알데히드의 농도가 0.5%, 2%에서 성장된 박막의 표면형태는 비슷하지만, 3.5%에서는 (110)면이 많이 보이며, 이때 성장된 입자들은 입자표면에 많은 cubo-octahedral 입자들이 2차 성장되어 있으나, 1 sccm의 산

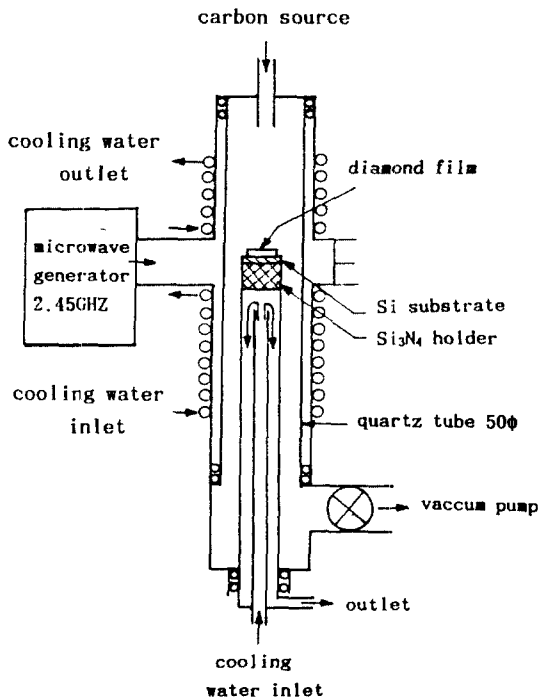


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental equipment.

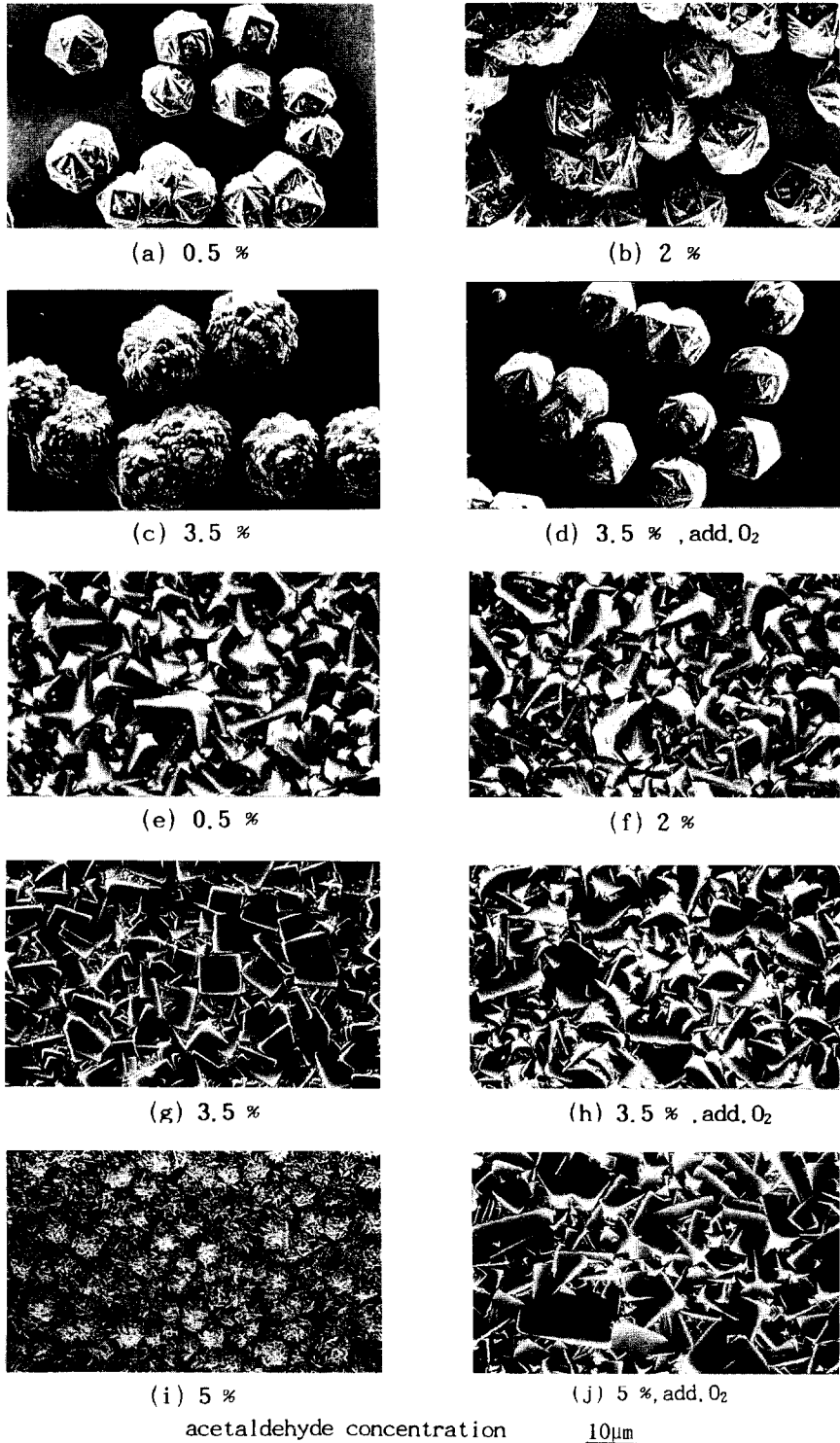


Fig. 2. SEM photographs of the diamond films and particles showing how morphology varies with acetaldehyde concentration.

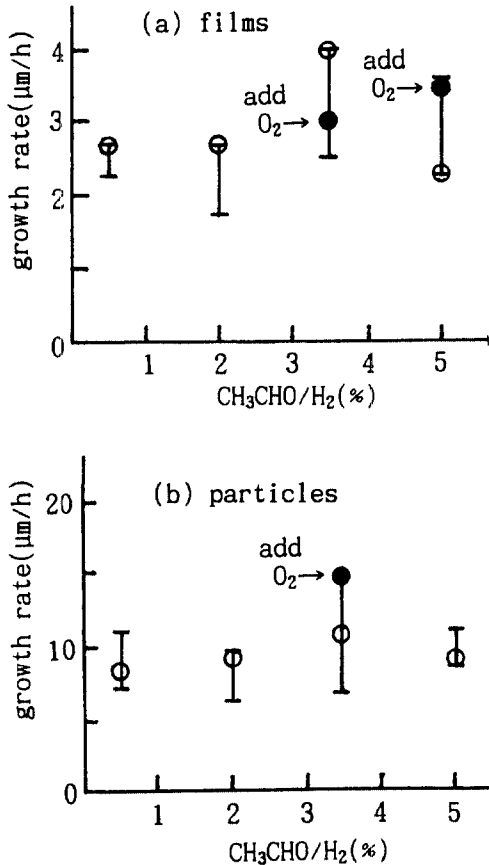


Fig. 3. Growth rate of diamond films and particles as a function of the acetaldehyde concentration.

소를 첨가하였을 때 성장된 입자표면{Fig. 2(d)}에서는 cubo-octa hedral 입자들이 성장되지 않았고, 농도가 2%에서 성장된 입자{Fig. 2(b)}와 비슷한 표면형태를 보였으며, 산소가 첨가된 박막의 표면형태는 더욱 거칠은 박막으로 되었다. 아세트알데히드의 농도가 5%로 더욱 증가되었을 때 성장된 박막은 검은 색깔을 나타내었으며, 비다이아몬드상 탄소박막으로 보였고, 이때 성장된 입자들은 (100)면을 갖는 구형입자로 나타났으며, 1.2 sccm의 산소를 첨가하면서 성장시킨 박막색깔은 회색을 띄웠으며, 표면형태는 (110)면이 많이 보이는 거칠은 면으로 나타났다. Fig.3은 성장된 박막의 두께 또는 입자의 크기를 성장시간(반응시간)으로 나눈 박막성장율과 입자성장율을 나타낸 것이다. 아세트알데히드농도가 3.5%에서 성장된 다이아몬드의 박막성장율은 4 μm/hr가 되었으며, 입자성장율은 11

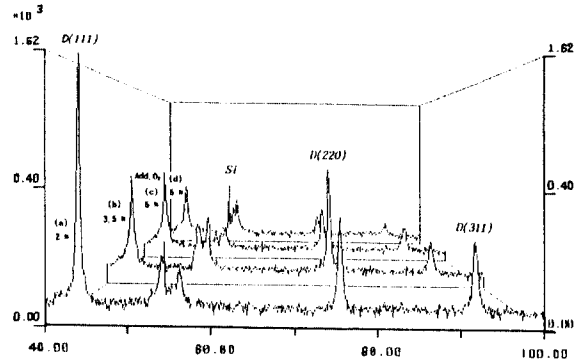


Fig. 4. XRD pattern of diamond films as a function of the acetaldehyde concentration.

μm/hr로 나타났고, 여기에 산소를 첨가한 경우, 다이아몬드의 박막성장율은 3 μm/hr, 입자성장율은 15 μm/hr로 되었다. Fig.3(a), (b)에서 ○표시는 Fig.2 샘플의 값을 표시한 것이다. M. Buck 등이 MWPECVD법으로 메탄올만을 탄소원으로 하여 석영 또는 Si기판 위에 성장된 다이아몬드입자의 성장율이 6~8 μm/hr가 되었다고 보고된 것[6]에 비하면 다이아몬드의 박막성장율 4 μm/hr와 입자성장율 15 μm/hr는 매우 빠른 성장율이라 할 수 있다.

Fig.4는 아세트알데히드의 농도에 따른 다이아몬드박막의 XRD 분석결과이다. 아세트알데히드의 농도가 2%, 3.5%, 5%로 증가함에 따라, D(111)면의 피크와 D(311)면의 피크는 감소하지만, D(220)면의 피크는 3.5%에서 (111)면의 피크보다 크게 나타났다. 천연다이아몬드의 X-선 회절강도가  $I_{111} : I_{220} : I_{311} = 100 : 25 : 16$ 인데 비하여 아세트알데히드의 농도가 3.5%인 다이아몬드박막의 X-선회절강도는  $I_{111} : I_{220} : I_{311} = 80.6 : 100 : 12.3$ 으로 나타났고, Fig.4에서는 표시되지 않았지만, 아세트알데히드에 대한 산소농도 14%를 첨가한 아세트알데히드농도가 3.5%인 다이아몬드박막의 X-선회절강도는  $I_{111} : I_{220} : I_{311} = 100 : 75.3 : 22.6$ 으로 분석되었다. 또한 아세트알데히드 농도가 5%인 다이아몬드박막의 X-선회절강도는  $I_{111} : I_{220} : I_{311} = 100 : 19.4 : 10.7$ 로 분석되었고, 아세트알데히드에 대한 산소농도 12%를 첨가한 아세트알데히드농도가 5%인 다이아몬드박막은  $I_{111} : I_{220} : I_{311} = 100 : 34.7 : 12.4$ 로 분석되었다. 즉, 산소첨가에 의하여 3.5%인 박막에서는 (220)면의 회절강도가 감소한 반면에 5%인 박막에서

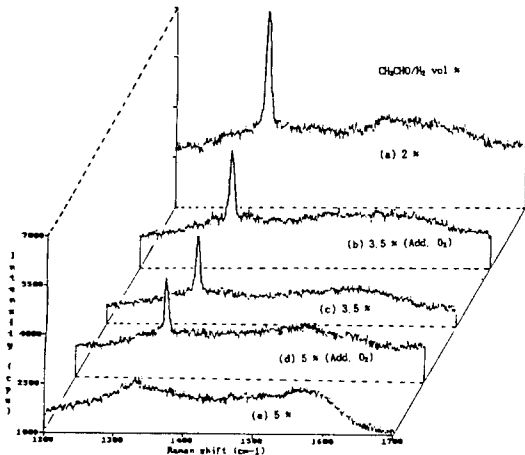


Fig. 5. Raman spectra of the diamond films showing how Raman shift varies with acetaldehyde concentration.

는 (220)면의 회절강도가 증가되었다. (220)면의 회절 강도가 (111)면에 비하여 현저히 강한 경우 석출층은 (110)면의 배향성을 나타낸다고 알려져 있으며, 다이아몬드의 고압고온하에서 흑연화 속도로부터 구한 각면의 결합에너지는 (111)면=약 11 eV, (100)면>11 eV, (110)면=약 7.4 eV인 것을 고려하면[7], 14%의 산소가 첨가되고 아세트알데히드농도가 3.5%인 다이아몬드 박막에서는 첨가된 산소량이 과도하기 때문에 과잉된 원자상 산소에 의한 (220)면의 에칭효과 때문에 다이아몬드박막의 성장율이 감소되는 것으로 생각할 수 있다. 12%의 산소가 첨가되고 아세트알데히드 농도가 5%인 다이아몬드박막에서는 첨가된 산소로 인하여 증가된 원자상 산소는 비다이아몬드상 탄소성분과 (220)면이 에칭되고, 에칭된 비다이아몬드상 탄소성분이 다이아몬드 생성에 관여하는 활성종으로 작용하기 때문에 다이아몬드박막의 성장율도 증가되는 것으로 생각할 수 있고, Fig. 3의 SEM사진, Fig. 4의 XRD분석 및 Fig. 5의 Raman spectra 등의 결과와 일치함을 알 수 있다. Fig. 5는 아세트알데히드의 농도에 따른 다이아몬드박막의 Raman spectra를 조사한 것이다. 아세트알데히드의 농도가 2%, 3.5%인 다이아몬드박막에서는 비다이아몬드상 탄소성분이 매우 적은 박막이지만, 5%로 성장된 다이아몬드박막에는 1332 cm<sup>-1</sup>의 D피크가 매우 작으며, 1580 cm<sup>-1</sup>의 흑연피크가 완만하게 나타났다. Fig. 6은 5의 Raman spectra로부터 1332 cm<sup>-1</sup>의 다이아몬드피크와 1580

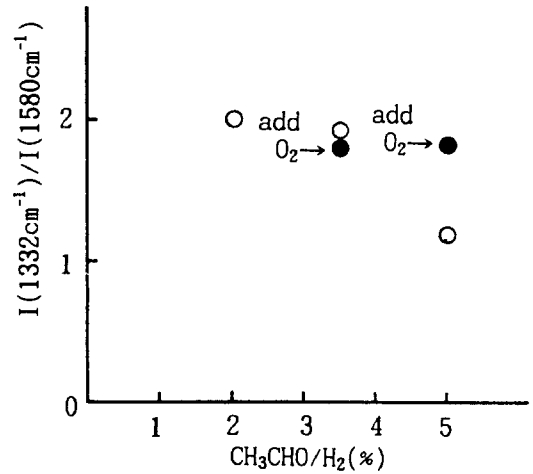
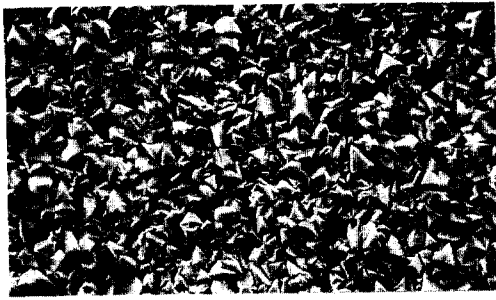


Fig. 6. Ratio of the Raman diamond peak to the Raman graphite peak as a function of the acetaldehyde concentration.

cm<sup>-1</sup>의 흑연피크의 비를 나타낸 것이다. 아세트알데히드의 농도가 2% 및 3.5%에서는 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>의 값은 각각 2, 1.9로 비슷하지만, 5%로 증가되면 1.2로 매우 감소하였다. 또한 O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CHO=14%의 산소를 첨가한 3.5%의 박막은 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>의 값이 조금 감소하였으나, O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CHO=12%의 산소를 첨가한 5% 박막에서는 1.8로 매우 증가하였다. 이는 아세트알데히드와 H<sub>2</sub>의 혼합가스를 탄소원으로 하고 MWPECVD법으로 성장되는 다이아몬드박막의 비다이아몬드상 탄소성분을 에칭하기 위하여 산소를 첨가시킬 때, 산소농도는 12% <O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CHO < 14%가 적당함을 알 수 있다.

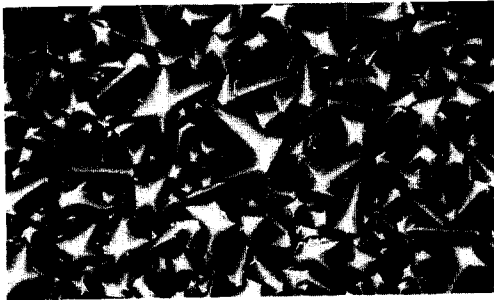
아세트알데히드와 비교하기 위하여 메탄과 수소와 산소의 혼합가스를 탄소원으로 하고, 마이크로파전력 800 W, 반응관압력 80 torr, 수소유량 80 sccm, 수소에 대한 메탄농도 1~10%, 메탄에 대한 산소농도 40%로 하여, Si(100)기판 위에 다이아몬드박막과 입자를 5시간 성장시켰다. Fig. 7은 메탄농도가 1%, 5%, 7%일 때 1 μm 다이아몬드페스트로 연마된 Si기판 위에 성장된 다이아몬드박막과 경면 Si기판 위에 성장된 다이아몬드입자의 SEM사진이다. 메탄농도 1%인 경우, 박막은 grain size가 작고 조밀한 구조이며, 입자들은 결정성이 좋은 cubo-octa hedral과 twin 입자들이 성장되었고, 메탄농도가 5%로 증가됨에 따라 박막의 grain size와 입자들의 크기도 매우 증가되었다. 메탄농도 7%에서는 박막 표면형태가 5%에 비하여 (110)



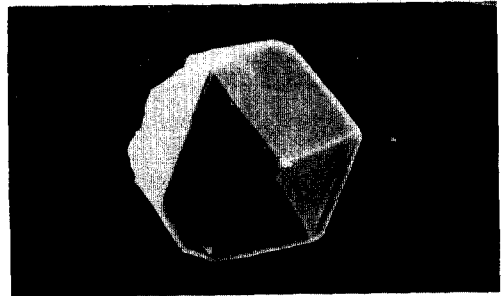
(a) 1 %



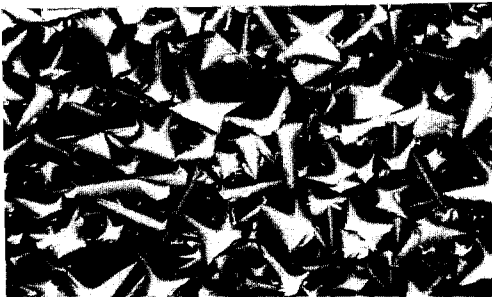
(b) 1 %



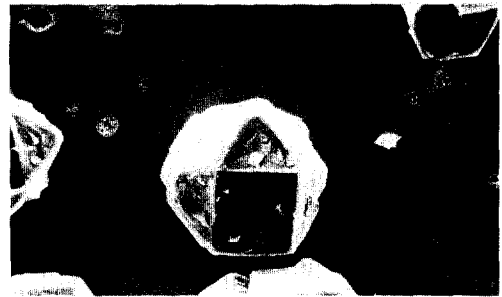
(c) 5 %



(d) 5 %



(e) 7 %



(f) 7 %

$\frac{10\mu\text{m}}{\quad\quad\quad} \text{CH}_4 / (\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{O}_2), \text{ fixed } \text{O}_2 / \text{CH}_4 = 40 \% \quad \frac{5\mu\text{m}}{\quad\quad\quad}$

Fig. 7. SEM photographs of the diamond films and particles showing how morphology varies with methane concentration.

면이 많이 나타났다.

Fig. 8은 메탄농도가 3%, 5%, 7%인 박막의 XRD 분석을 나타낸 것이고, 이들로부터 계산된 면간격( $d$ 값)은  $d_{111}=2.06$ ,  $d_{220}=1.26$ ,  $d_{311}=1.08$ 을 나타내었고, 회절강도비( $I/I_0$ )는 메탄농도에 관계없이  $I_{111} : I_{220} : I_{311} =$  약 100 : 19 : 11을 나타내었다. 그러나 메탄농도가 3%, 5%, 7%로 증가함에 따라 XRD의 피크값이 증가하였고, 이는 메탄에 대한 산소농도가 40% 고정되어 있고

메탄의 농도가 증가함에 따라 박막의 성장율이 증가되기 때문에 XRD 피크값이 증가하는 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 9는 메탄농도가 1, 5, 6 및 7%인 박막의 Raman spectra를 표시한 것이다. 일반적으로 MWPECVD법으로 메탄과 수소의 혼합가스로부터 Si기판 위에 다이아몬드박막을 성장시키는 경우, 메탄의 농도가 3% 이상이 되면 성장되는 박막은 결정성이 매우 나쁘며

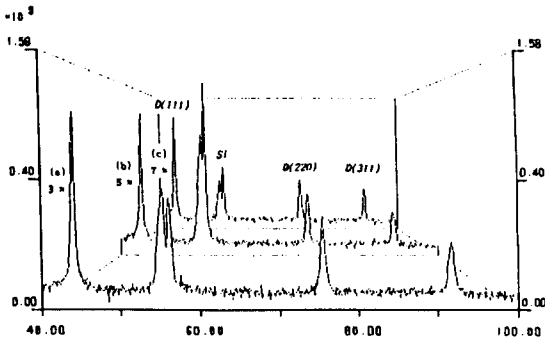


Fig. 8. XRD pattern of diamond films as a function of the methane concentration.

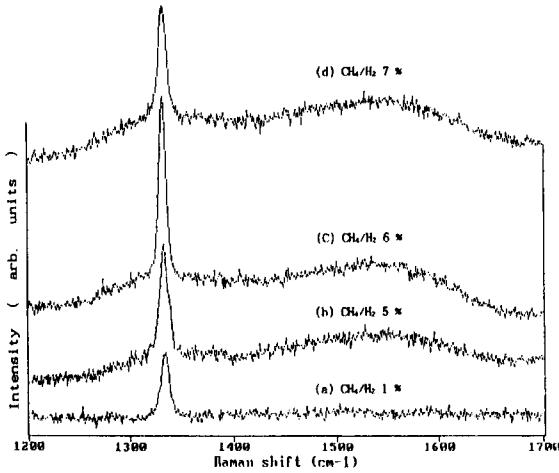


Fig. 9. Raman spectra of the diamond films showing how Raman shift varies with methane concentration at  $O_2/CH_4=40\%$ .

비다이아몬드상 탄소성분이 매우 많은 diamond-like carbon(DLC)에 가까운 박막이 얻어진다. 그러나 메탄의 농도가 7%로 고농도이지만, 결정성이 좋고 비다이아몬드상 탄소성분이 비교적 적은 다이아몬드박막을 성장시킬 수 있는 것은  $O_2/CH_4=40\%$ 의 산소를 첨가하였기 때문에 원자상산소가 비다이아몬드상 탄소성분을 예칭하기 때문이다[8].

Fig. 10은 Fig. 9의 Raman spectra로부터  $I(1332\text{ cm}^{-1})/I(1580\text{ cm}^{-1})$ 의 값을 나타낸 것이고, 메탄농도가 6%일 때 흑연상 탄소성분이 가장 작은 다이아몬드박막을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 11은 메탄농도에 따른 다이아몬드의 박막성장율과 입자성장율을 나타낸 것이고, 메탄의 농도가 7

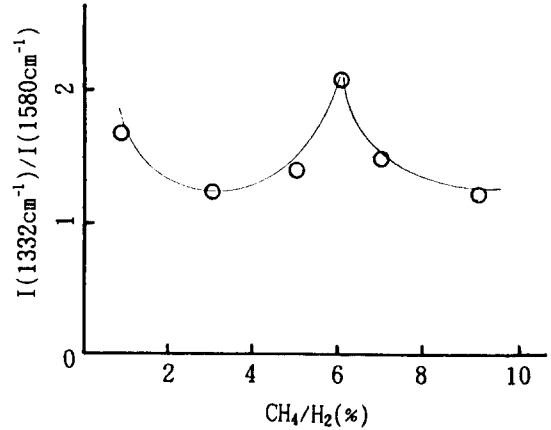


Fig. 10. Ratio of  $I(1332\text{ cm}^{-1})/I(1580\text{ cm}^{-1})$  as a function of the methane concentration at  $O_2/CH_4=40\%$ .

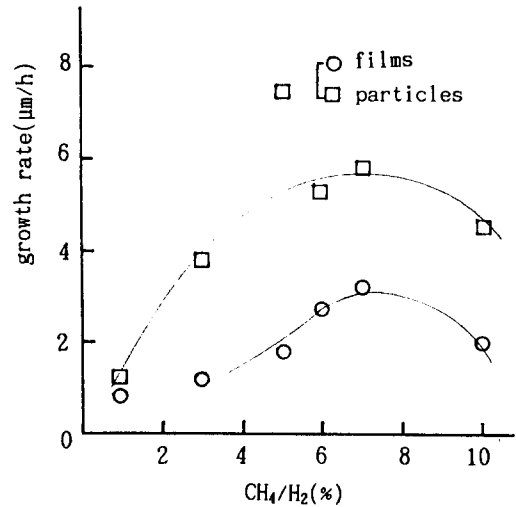


Fig. 11. Growth rate of diamond films and particles as a function of the methane concentration.

%인 경우 다이아몬드박막의 성장율은  $3.2\text{ }\mu\text{m/hr}$ 이며, 메탄농도가 5%인 경우, 다이아몬드입자의 성장율은  $7.8\text{ }\mu\text{m/hr}$ 가 되었다. Raman spectra 분석에서 흑연상 탄소성분이 가장 적게 함유된 메탄농도 6%의 박막 성장율은  $2.8\text{ }\mu\text{m/hr}$ 로 나타났다. 따라서 다이아몬드박막의 질이 가장 좋은 조건과 박막의 성장율이 가장 좋은 조건은 일치하지 않으며, 목적에 따라 메탄의 농도를 조절하여야 함을 알 수 있다.

S. Yukio[2], C. Chen[3, 4] 등의 연구결과와 본

연구결과를 비교할 때  $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 계로부터 MWPECVD 법으로 다이아몬드박막을 성장시킬 때 비다이아몬드상 탄소성분이 적은 다이아몬드박막의 성장율이  $3.2 \mu\text{m/hr}$ 가 된다는 것은 매우 빠른 성장속도라 할 수 있다.

#### 4. 결 론

MWPECVD법으로 아세트알데히드와 수소의 혼합 가스 그리고 메탄과 수소 및 산소의 혼합가스를 탄소원으로 하고 Si기판 위에 다이아몬드의 박막과 입자를 성장시키고, 박막과 입자의 표면형태, XRD, Raman spectrum 및 성장율을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 마이크로파전력 950 W, 반응관압력 80 torr, 수소유량 200 sccm, 수소에 대한 아세트알데히드농도 3.5%, 기판온도  $950^\circ\text{C}$ , Si기판 위에 5시간 성장시킨 결과, 비다이아몬드상 탄소성분이 매우 적은 다이아몬드박막과 입자를 얻을 수 있었고, 이때 박막성장율은  $4 \mu\text{m/hr}$ , 입자성장율은  $11 \mu\text{m/hr}$ 로 빠른 성장율을 나타냈으며, 산소를 첨가한 경우 다이아몬드의 입자성장율은  $15 \mu\text{m/hr}$ 로 증가하였으나, 박막성장율은  $3.2 \mu\text{m/hr}$ 로 감소하였다. 또한 다이아몬드박막내에 석출되는 비다이아몬드상 탄소성분을 에칭하기 위하여 산소를 첨가하는 경우, 산소농도는  $12\% < \text{O}_2/\text{CH}_3\text{CHO} < 14\%$ 가 가장 효과적임을 추정할 수 있었다.

(2) 마이크로파전력 800 W, 반응관압력 80 torr, 수소유량 80 sccm, 수소에 대한 메탄농도 7%, 메탄에 대한 산소농도 40%, 기판온도  $960^\circ\text{C}$ 로 Si기판 위에 5시간 성장시킨 결과, 비다이아몬드상 탄소성분이 비교적 적은 다이아몬드박막을 얻을 수 있었고, 이때 박막성장율은  $3.2 \mu\text{m/hr}$ 로 매우 빠르게 성장되었으며, 동일조건에서 메탄농도를 5%로 하였을 때 다이아몬드의 입자성장율은  $7.8 \mu\text{m/hr}$ 가 되었다.

#### 참고문헌

1. Y. Hirose, K. Tezuka, T. Aoki and F. Akatsuka, Preprints, 2nd Symp. on Diamond, 7 (1987).
2. S. Yukio, S. Kouji, T. Hideaki and M. Hiroshi, Preprints, 2nd Symp. on Diamond, 83 (1987).
3. C. Chen, K. Nishimura, E. Ko, E. Ogawa, S. Hosomi and I. Yoshida, *Surface and Coatings Technol.* **43/44**, 53 (1990).
4. C. Chen, Y. Huang, S. Hosomi and I. Yoshida, 1st Japan New Diamond Forum, 118 (1988).
5. *ダイヤモンド薄膜技術*, 149, 瀬高信雄, 総合技術センター (1988).
6. M. Buck, T. Chuang, J. Kaufman and H. Seki, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **162**, 97 (1990).
7. *ダイヤモンド薄膜技術*, 116, 瀬高信雄, 総合技術センター (1988).
8. 박상현, 장재덕, 최종규, 이취중, 한국진공학회지, Vol. **2**, 364 (1993).