

유기 화합물을 이용한 MPECVD에 의한 다이아몬드 박막 합성

구 자춘, 오 정섭, 황 기웅

서울대학교 전기공학과

The Synthesis of Diamond Thin Films by MPECVD Using Organic Compounds

Jachun Ku, Jeongseob Oh, Kiwoong Whang
SNU, Dep. of Electrical Eng.

Abstract

Diamond thin films were synthesized by the MPECVD (Microwave Enhanced Chemical Deposition) using the mixture of the hydrogen and organic compounds (CH_3COCH_3 , CH_3OH). In X-ray Diffraction, the d values of all the deposits on the Si substrates with the experimental conditions coincide with those of natural diamond in PDD (Powder Diffraction Data). The changes of the morphology of all the deposits were examined by SEM. The amount of amorphous carbon or graphite in the diamond films were increased as the acetone concentration was increased. The morphology of the diamond particles can be changed from ball-like to euhedral by adding the small amount of the methanol in the reaction gases of the high acetone concentration.

I 서론

다이아몬드의 인조합성은, 그 물질의 강도, 열적 전도성, 전기적 절연체, 불순물 도핑에 의한 반도체적 성질등 다른 물질과 비교하여 우수한 특성을 갖고 있기 때문에, 1950년대 이래로 활발히 연구되어오고 있다[1]. 특히 1980년대초부터 발표되기 시작한 여러가지 저압 합성법([2]-[5])은 초기의 고압 고온 합성법에 비해 다이아몬드를 박막형태로 만들 수 있기 때문에 인조 다이아몬드의 공업적인 이용도가 높아져, 최근에는 순수한 박막뿐이 아니라 반도체적 성질을 띠는 다이아몬드 박막 제조에 대한 연구([6]-[8])가 국내외로 활발히 진행되고 있다.

본 연구는 이에 대한 기초 실험으로 저압 합성법의 한 방법인 MPECVD (Microwave Plasma Enhanced Chemical Deposition) 방법으로 다이아몬드 박막을 제작하였고, 아세톤 농도와 기판온도에 따른 박막내의 다이아몬드 형상 변화는 SEM을 통하여 관측하였고, XRD로 결정을 확인하였다.

II. 실험 방법

그림 1에 본 실험이 수행된 장치의 개략도가 보여진다. 마그네트론에서 발생되는 마이크로파의 전력이 도파관을 통하여 방전실인 직경 40 mm 의 석영관에 전달된다. 도파관과 방전실이 교차되는 중앙 부분에서 극부적으로 밀도 높은 플라즈마가 발생되고, 발생된 플라즈마 중앙 부분에는 기판이 설치되어 있다. 기판은 실리콘의 마이크로파 흡수에 의한 온도 상승과 방전시 발생하는 이온들의 충돌에 의한 온도 상승으로 인하여 충분히 실험 온도를 유지할 수 있었다[9]. 진공

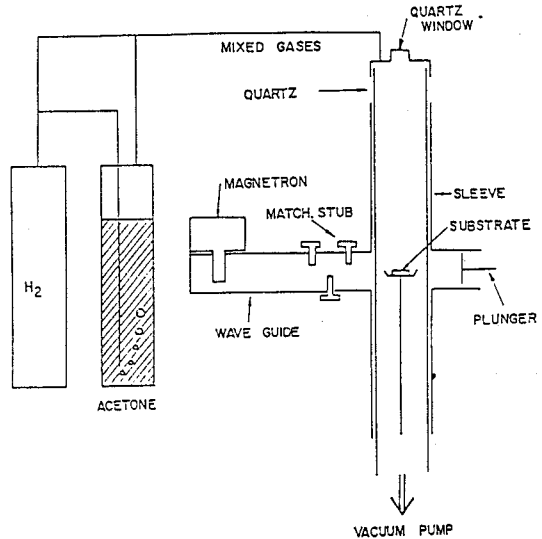
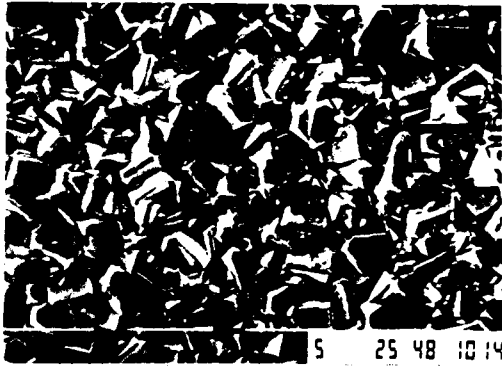


그림 1. 실험 장치의 개략도

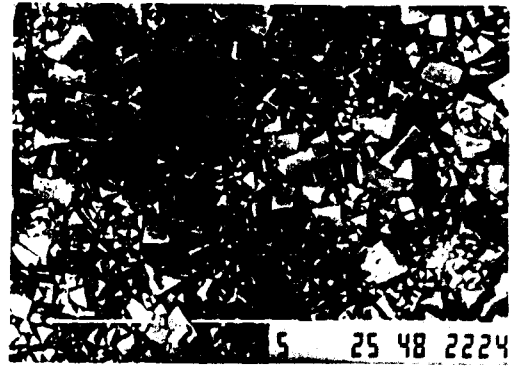
은 초기 10^{-3} 까지 배기한 후 반응 기체를 흘려 실험하였다. 반응 기체로 사용되는 수소 기체유량의 대부분은 MFC를 통하여 반응실로 직접 흘리고, 나머지 소량의 수소 기체는 MFC와 반응실 사이에 위치한 아세톤 용기로 흘려 액체상태의 아세톤을 bubbling하는 방법으로 일정한 농도의 아세톤 증기를 반응실로 주입하여 반응시킬 수 있었다. 아세톤 용기와 방전실의 실험중 압력은 capacitance manometer로 측정하였다.

기판으로 사용된 실리콘 웨이퍼 (111- orientation, p-type)는 실험전 표면을 입경 0.5 - 3 μm 인 다이아몬드 파우더로 grinding하여 mechanical deformation을 형성시켜 증착 초기의 다이아몬드 결정의 핵화밀도를 높였다. ([10], [11])

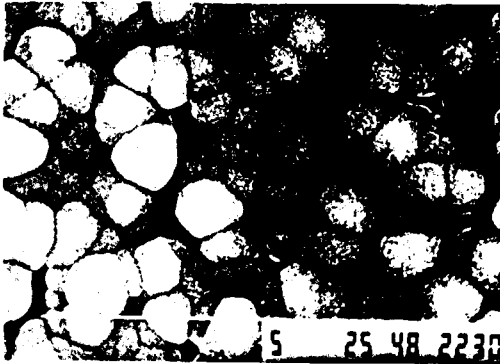
증착 실험전 모든 기판은 수소 기체의 방전 (반응실 압력: 60 Torr, 기판온도: 900° C, 방전 시간: 20분)으로 기판 표면을 플라즈마 cleaning한 다음, 반응 기체를 흘려 증착 실험을 하였다. 실험중의 기판의 온도는 반응실 상단부에 위치한 광학창을 통하여 optical pyrometer로 측정 하였다.



(a) 1 vol. %



(b) 2 vol. %



(c) 5 vol. %



(d) 10 vol. %

그림 2. 아세톤 농도에 따른 morphology 변화
(60 torr, 925 °C, tot. flow rate:100 SCCM)

II. 실험 결과 및 검토

1. 아세톤 농도에 따른 형태 변화

그림 2에 반응 기체중의 아세톤 농도에 따른 박막내의 다이아몬드 입자의 형태 변화를 나타 내었다. 아세톤의 농도가 낮을 때는 깨끗한 면을 갖는 3 - 4 μm 의 다이아몬드 입자들이 결합되어 있는데, 농도가 증가 [그림 2의 (b)] 하면 박막내의 다이아몬드의 입자들의 크기도 줄어들고, 더 증가 [그림 2의 (c), (d)] 하게 되면 다이아몬드의 결정성을 잃고 증착된 입자들이 ball-like한 형태를 갖게 된다. 이러한 원인은 아세톤의 농도가 증가하면 박막의 증착 속도가 빨라지는데 기판위에 다이아몬드와 동시에 증착되는 흑연상 구조를 반응 기체인 수소 기체가 원활히 제거해 주지 못하기 때문에, 다이아몬드 입자내에 흑연상 구조가 많이 포함되고 이 흑연상 구조에 의해 다이아몬드 homo-epitaxial 성장이 이루어지지 않아, 보다 큰 입자로의 성장을 저해하는 것으로 보인다. ([12], [13])

그림 3에 아세톤 농도에 따른 XRD 결과를 보여준다. 5 vol.%, 10 vol.%의 시편에서는 다이아몬드 XRD 피크들이 낮고 폭이 넓어지는 것이 관측되었는데, 이 조건들에서는 증착된 박막 내에 무정형 흑연상 구조가 많이 포함되어 있을 것으로 생각된다.

또 아세톤 농도가 높은 경우 (10 vol.%)에서도 유기 용액인 메틸 알콜을 첨가 (5 vol.%)하여 증착 실험을 하였을 때, 양질의 다이아몬드 박막이 형성되었다. 그림 4, 5에 메틸 알콜 첨가시의 형태 변화 및 XRD 결과를 나타내었다[2].

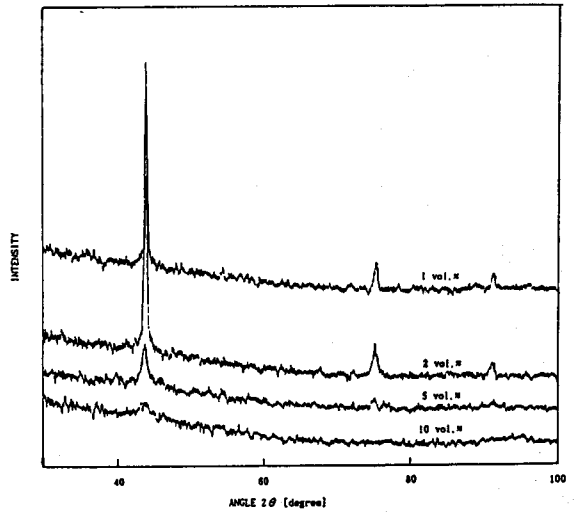


그림 3. 아세톤 농도에 따른 X-ray Diffraction 결과

2. 기판 온도에 따른 형태 변화

다이아몬드의 합성은 광범위한 온도 영역에서 생성될 수 있었다. 그림 6에 기판 온도에 따른 다이아몬드 형태의 변화가 나타나 있는데, 저온 증착 실험 [그림 6의 (a)]에서는

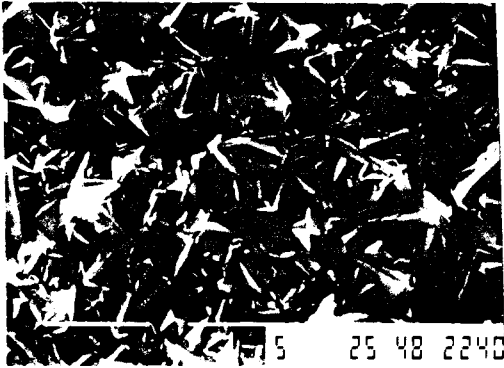


그림 4. 메틸 알콜 첨가시 morphology 변화
(acetone: 10 vol.%, methanol: 5 vol.%)

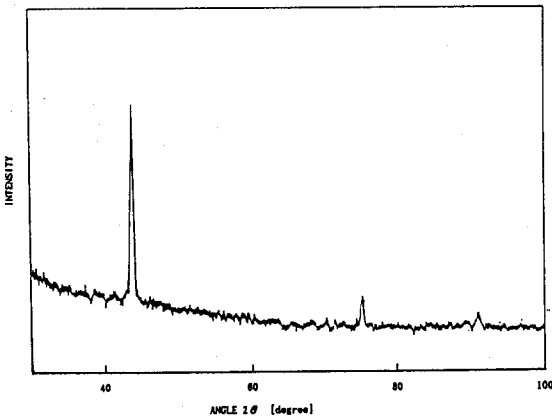


그림 5. 메틸 알콜 첨가시 XRD 결과
(acetone: 10 vol.%, methanol: 5 vol.%)

cubo-octahedral 형태의 다이아몬드 입자가 박막 내에 다량으로 포함되어 있고, 기판 온도가 높아짐[그림 6의 (b), (c)]에 따라 박막 내에 cubic 형태의 입자들이 증가됨이 관찰되었다.

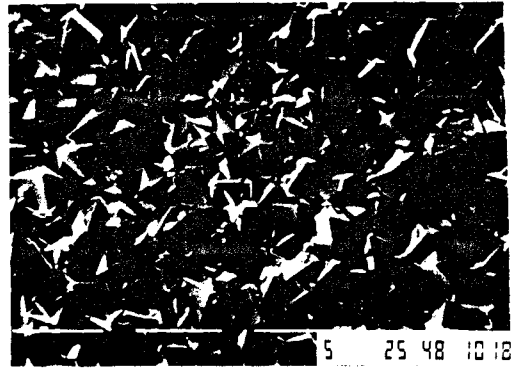
3. 박막 성장 속도

그림 7과 그림 8에 각각 아세톤 농도 변화와 기판 온도 변화에 따른 다이아몬드 박막의 증착 속도를 도시하였다. 그림 7에서 보던 아세톤 농도에 따라 다이아몬드의 증착 속도가 계속 증가하는데, 농도가 10 vol.%일 때는 증착 속도가 0.68 $\mu\text{m/h}$ 로 낮은 것은 다이아몬드와 동시에 증착되는 흑연상 구조가 다이아몬드의 성장을 방해하는 것으로 생각된다. 기판 온도 변화에 따른 다이아몬드 증착 속도는 그림 8에 나타나 있듯이 온도가 높아질수록 증가하는 것이 관찰되었다.

IV. 결론

액체 상태의 유기 화합물 (CH_3COCH_3 , CH_3OH)을 수소 기체로 bubbling하는 방법으로 적절한 농도의 유기 화합물 증기와 수소의 혼합 기체를 반응 기체로한 MPECVD로 다이아몬드 박막을 형성하였다.

증착된 다이아몬드는 아세톤의 농도가 증가할수록 박막내에 흑연상 구조가 증가하며 ball-like한 형태의 입자가 생성되었다. 또 아세톤의 농도가 높을 경우에도 반응 기체중에 메틸 알콜을 소량 첨가한 증착 실험에서 양질의 다이아몬드



(a) 825 °C



(b) 875 °C



(c) 925 °C

그림 6. 기판 온도에 따른 morphology 변화
(60 torr, 1 vol.%, 100 SCCM)

박막이 생성되었다. 그 이유는 플라즈마 방전시 메틸 알콜로부터 생성되는 OH기가 방전 기체중 원자상 수소처럼 다이아몬드와 동시에 증착되는 흑연상 구조를 선택적으로 제거해주는 역할을 하기 때문이라고 생각된다. 기판 온도가 높아짐에 따라서 박막 내의 다이아몬드 입자들의 형태도 cubo-octahedral에서 cubic 형태로 바뀌는 것을 관찰할 수 있었고, 증착 속도도 증가하는 경향이 있었다.

V. 참고 문헌

- [1] F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, and R.H. Wentorf, Nature, 176, 51(1955)
- [2] B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, and B.V. Derjaguin, J. Crst. Growth, 52, 219(1981)

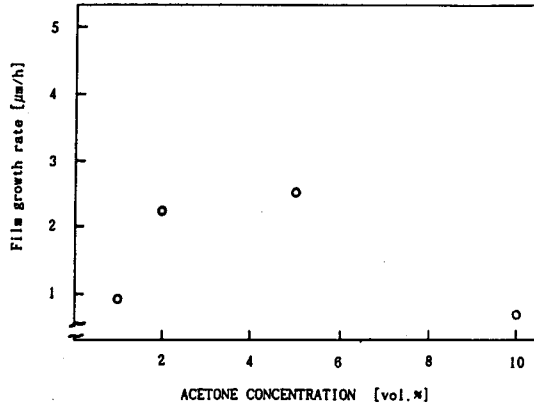


그림 7. 아세톤 농도에 따른 다이아몬드 박막의 성장 속도

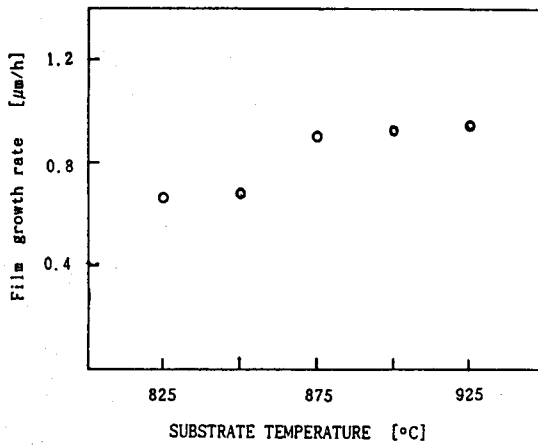


그림 8. 기판 온도에 따른 다이아몬드 박막의 성장 속도

- [3] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, and N. Setaka, Japan J. Appl. Phys. 21, L183(1982)
- [4] A. Sawabe and T. Inuzuka, Appl. Phys. Lett. 46, 146 (1985)
- [5] M. Kamo, Y. Sato, J. Cryst. Growth, 62, 642(1983)
- [6] M. Kamo, H. Yyrimoto, Y. Sato, N. Setaka, J. Vac. Sci. Technol. A, 6(3), 1818(1988)
- [7] S. A. Grot, etc. IEEE Electron Device Lett., 11, 100 (1990)
- [8] G. Amaratunga, W. Milne, and A. Putnis, IEEE Electron Device Lett., 11, 33(1990)
- [9] 구 자춘, 오 정섭, 황 기용, 한국 전기학회 논문지, 39, 624, (1990)
- [10] D. V. Fedoseev, V. P. Varnin, Russ. Chem. Rev., 53, 435 (1984)
- [11] M. Kamo, Y. Sato, and N. Setaka, the Chem. Soc. of Japan, 10, 1642(1984)
- [12] Y. Hirose and Y. Terasawa, Japan J. Appl. Phys., 25, L519(1986)
- [13] Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka, ISPC-8 Tokyo, 2446 (1987)