

MWPECVD법에 의한 Diamond박막 성장에 있어서 방전전력과 압력의 영향

Effect of discharge power and pressure in deposition of diamond thin films by MWPECVD

노세열, 최종규, 박상현, 박재운, 고희석, 경남대학교 전기공학과

Se-Yeol No*, Jong-Kyu Choi, Sang-Thun Park, Jae-Yun Park, Hee-Seong Koh, Kyungnam Univ.

Abstract - Diamond thin films by MWPECVD in methane-hydrogen mixed gas were studied, with emphasis on the investigation of the effect of discharge power and pressure.

As a result, the growth rate of diamond thin films was affected by discharge power and the surface morphology of diamond thin films was affected by pressure. The growth rate of diamond films was about 1.65 $\mu\text{m/hr}$ under the condition of MW power: 900W, pressure: 60torr, H_2 flow rate: 60sccm, CH_4 concentration: 1% and deposition time: 5hr. The deposited diamond films were identified by SEM, XRD and Raman spectrophotometer.

1. 서론

1981년 Derjaguin 등이 저압하에서 기상합성법으로 diamond를 합성하는 논문이 발표된 이후, 1982년 Matsumoto 등은 diamond 성장기술에 관하여 많은 연구를 이룩하였다. 그 후 많은 연구자들이 열필라멘트법, RF플라즈마CVD법(RFPECVD), M.W 플라즈마CVD법(MWPECVD), DC arc jet법등과 같은 기상합성법으로 diamond를 성장시켰다. 그 중 MWPECVD는 RFPECVD에 비하여 플라즈마 밀도가 높고, 방전이 안정되기 때문에 일반적으로 널리 이용되고 있다. MWPECVD의 원료가스로는 $\text{CH}_4 + \text{H}_2$, $\text{CO} + \text{H}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2$, $\text{CH}_4 + \text{O}_2$, 탄화수소 + H_2 등 여러가지가 이용되고 있다. Kobashi 등은 MWPECVD법으로 메탄과 수소로부터 실리콘기판위에 diamond박막을 합성하고, diamond의 성장메카니즘에 관하여 많

은 실험을 행하였으며, 그 결과 diamond박막표면의 형태는 메탄의 농도에 의존하며, 메탄농도가 0.3%이하에서는 (111)면, 1%에서는 (100)면, 1.5%이상에서는 미결정의 diamond가 주종을 이룬다고 발표하였다.

본 연구에서는 MWPECVD법으로 실리콘기판위에 diamond박막을 성장시킬 때, 메탄농도를 1%로 고정하고, 방전전력과 반응관압력에 대한 diamond박막의 표면형태와 성장율을 조사하였으며, 성장된 diamond박막의 평가에는 SEM, XRD장치, Raman분광기를 이용하였다.

2. 실험방법

Fig.1은 MWPECVD장치를 나타낸 것이며, microwave발생부, isolator, power monitor, three stub, applicator 및 short plunger로 구성되어 있다. 석영반응관은 직경 50 ϕ , 길이 400mm이며, 기판지지대는 Si_3N_4 로 만든 직경 25 ϕ 이며, 냉각수가 순환되게 하였다. 원료가스로는 3N CH_4 와 4N CH_2 가스를 사용하였고, 이들 가스의 유량은 MFC로 조절하였다. 반응관내의 압력은 Hg-manometer로 측정하였고, by-pass needle valve로 압력이 일정하도록 조절하였다. 기판온도는 microwave 전력에 의하여 가열되며, 온도는 광고온계로 측정하였다. 기판은 실리콘웨이프(111)면을 18*18mm로 절단한 후 1 μm diamond paster로 연마하여 사용하였다.

실험조건은 table1과 같으며, 실험순서는 다음과 같다.

- 1) 기판을 반응관내에 장착
- 2) 반응관내의 압력을 2×10^{-2} torr까지 배기
- 3) H_2 가스를 소정의 유량으로 주입
- 4) microwave 전력을 공급

- 5) 수 torr에서 임피던스를 정합
- 6) 반응관 압력이 소정의 압력이 되도록 서서히 by-pass needle valve로 조절하면서, 동시에 전력을 증가시키면서 임피던스 정합을 되풀이 한다.
- 7) 소정의 전력, 압력에서 플라즈마가 안정되면, CH₄ 가스를 주입
- 8) CH₄ 주입으로 반사전력이 발생하면, 임피던스정합을 되풀이 한다.

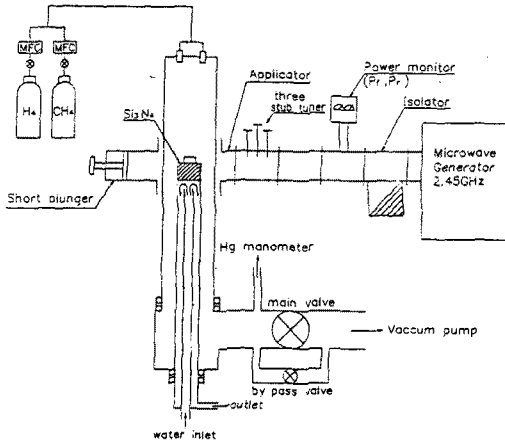


Fig.1 Schematic diagram of the microwave plasma CVD system

Table. 1 Experimental condition

| | |
|-------------------------------|----------------------------------|
| microwave power | 600 - 900 W |
| reactant gas | H ₂ + CH ₄ |
| reactant pressure | 10 - 90 torr |
| H ₂ flow rate | 60 sccm |
| CH ₄ concentration | 0.1 % |
| substrate temp. | 690 - 940 °C |
| substrate | Si(111) |
| deposition time | 5hr |

3. 실험결과 및 고찰

MWPECVD법으로 Diamond박막을 Si기판 위에 성장시킬 때, 방전전력이 diamond박막의 표면형태에 미치는 영향을 조사하기 위하여 반응관압력 60torr, 수소유량 60sccm, 메탄농도 1%, 성장시간 5시간으로 고정하고, 방전전력을 600 - 900W로 변화시켰다. Fig.2는 방전전력에 따른 diamond박막의 표면형태를 SEM으로 관찰한 것이다. 방전전력이 600W에서 증가함에 따라 grain size가 조금씩 증가하나 900W에서는 감소하였다. 그러나 전반적으로 (111)면이 발달되어 있는 것을 알 수 있다.

Fig.3은 Fig.2의 600W, 700W, 800W, 900W에서 성장된 diamond박막의 Raman스펙트럼을 나타낸 것이다. 1333cm⁻¹ diamond피크가 있으며 1500 - 1600cm⁻¹ 사이의 완만한 피크는 흑연상 탄소의 피크로 보이나 그 양은 매우 적은 것으로 보이며, 방전전력에 관계없이 비슷한 경향을 나타내었다.

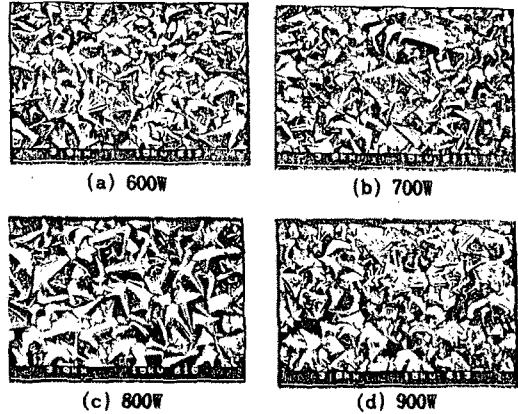


Fig.2 Surface morphology of the diamond films deposited on Si substrate by discharge power. pressure:60torr, H₂ flow rate:60sccm, CH₄ concentration:1%, deposition time:5hr

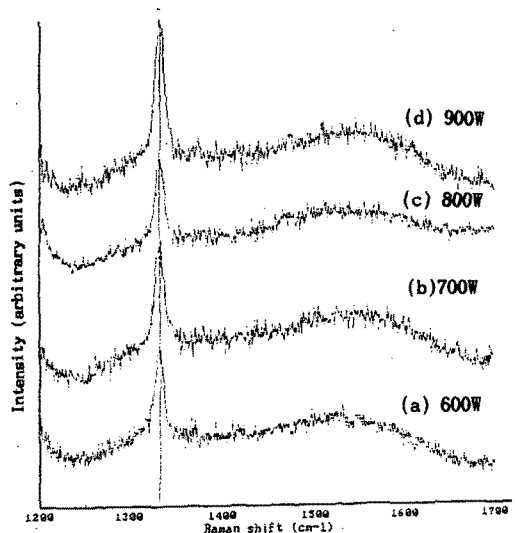


Fig.3 Raman spectra of the diamond films deposited on Si substrate.

pressure:60torr, H₂ flow rate:60sccm, CH₄ concentration:1%, deposition time:5hr

Fig. 4는 diamond박막성장속의 방전전력 의존성을 나타낸 그림이다. 방전전력이 증가함에 따라 성장속은 급격히 증가하였으며, 박막성장속은 방전전력 600W에서는 1.24 $\mu\text{m/hr}$ 였으나, 900W에서는 1.65 $\mu\text{m/hr}$ 가 되었다. 따라서 MWPECVD법에서 방전전력은 diamond의 표면형태보다는 diamond성장속에 관여하는 것으로 나타났고, 방전전력이 900W정도로 매우 높게 되면 grain size가 작아졌다. 그러나 diamond의 순도에는 거의 영향을 미치지 않았다.

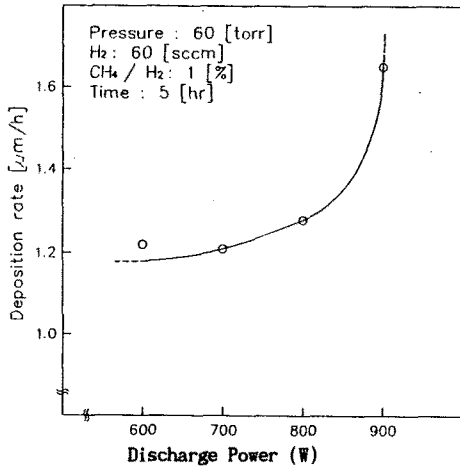


Fig. 4 The change of growth rate by discharge power.

diamond박막을 성장시킬 때 반응압력이 diamond박막 표면형태에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 5는 방전전력 800W, 수소유량 60sccm, 메탄농도 1%, 성장시간 5시간으로고정 하고, 반응압력을 10 - 100torr로 변화시킬 때 diamond박막 표면형태를 SEM으로 관찰한 것이다. 반응압력이 20torr이하에서는 (100)면이, 60torr 이상에서는 (111)면이 주종을 이루고 있다.

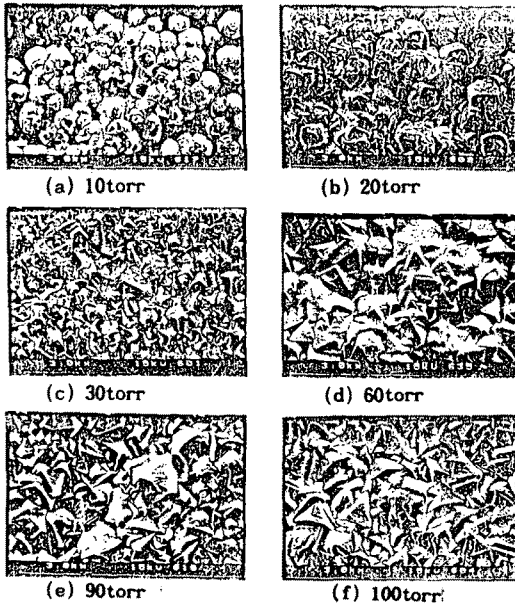


Fig. 5 Surface morphology of the diamond films deposited on Si substrate by reactant pressure. power: 800W, H₂ flow rate: 60sccm, CH₄ concentration: 1%, deposition time: 5hr

Fig. 5의 표면형태를 도표로 나타내면 Fig. 6과 같이 요약 할 수 있다.

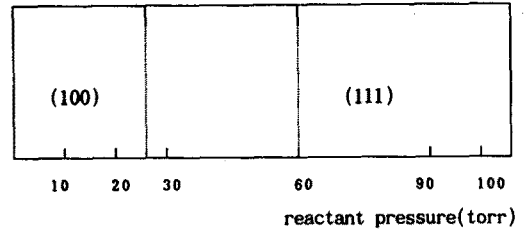


Fig. 6 Surface morphology as a function of reactant pressure

K. Kobashi 등은 MWPECVD법으로 메탄과 수소의 혼합가스로 부터 diamond박막을 합성하고 방전전력 400W, 반응압력 30torr, 수소유량 100sccm으로 고정하고 메탄농도에 따른 박막표면형태를 조사 하였으며, 그 결과는 Fig. 7과 같고, diamond박막의 성장속은 메탄농도에

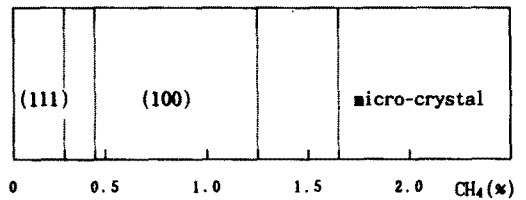


Fig. 7 Surface morphology as a function of CH₄ concentration.

따라 증가 하였으며 CH₄ 1%에서는 약 0.28 $\mu\text{m/hr}$ 였으나, 본 실험에서는 CH₄ 1%, 압력 30torr에서의 성장속은 0.98 $\mu\text{m/hr}$ 로 매우 높은 것으로 나타났다.

Fig. 8은 방전전력을 800W, 수소유량 60sccm, 메탄농도 1%로 고정 할 때 방전압력에 따른 diamond박막의 Raman 스펙트럼을 나타낸 것이다. 모든 압력범위에서 1333 cm^{-1} 의 diamond피크가 나타났으며, 압력이 높아질 때 따라 미결정 및 결정질 흑연상탄소로 보이는 1400 - 1600 cm^{-1} 결정 완만한 피크는 점점 약하게 되고, 100torr에서는 diamond 피크만이 나타났다. 이는 반응압력이 높을 수록 diamond의 질이 우수하다는 사실과 일치한다.

Fig. 9는 반응압력에 따른 성장속을 나타낸 것이다. 반응압력이 20 - 100torr로 증가함에 따라 박막의 성장속은 지수적으로 증가하며, 60torr 이상에서는 약 1.2 $\mu\text{m/hr}$ 로 포화되었다.

이상의 실험결과를 K. Kobashi 등의 논문과 비교하면 상호보완성이 있다는 것을 알 수 있다. Kobashi 등은 메탄의 농도가 적으면 (111)면, 메탄의 농도가 높으면 (100)면이 주종을 이룬다는 결과인 반면에, 우리들은 압력이 낮으면 (100)면, 압력이 높으면 (111)면이 주종을 이루었다. 또한 박막성장속은 메탄의 농도가 증가함에 따라 증가된 반면에, 우리들은 방전전력이 증가함에 따라 박막성장속이 증가하였다. 따라서 PECVD

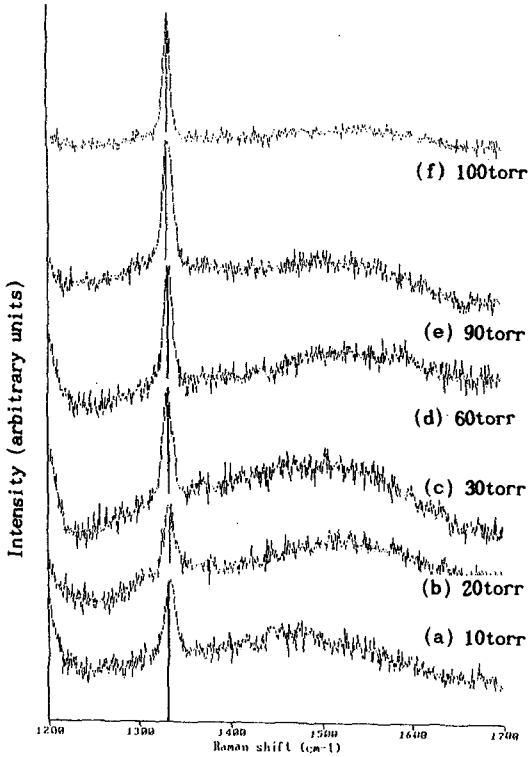


Fig. 8 Raman spectra of the diamond films deposited on Si substrate.
power: 800W, H₂ flow rate: 60sccm, CH₄ concentration: 1%, deposition time: 5hr

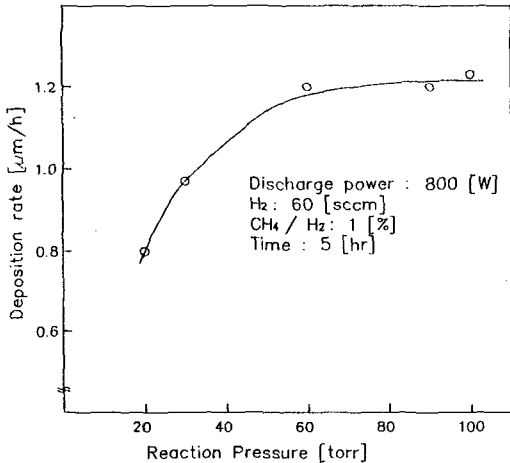


Fig. 9 The change of growth rate by reactant pressure.

법으로 diamond박막을 성장시킬 때 diamond박막표면의 형태는 메탄의 농도를 낮추거나, 반응압력을 높이면 (111)면이 주종을 이루고 메탄의 농도를 높이거나 반응압력을 낮추면 (100)면이 주종을 이룬다고 추론 할 수 있다. 그러나 diamond박막의 Raman스펙트럼을 고려할 때 메탄의 농도를 조절하는 것보다 반응압력을 조절함으로써 diamond박막 표면형태를 조절하는 것이 유리하다고 판단된다.

4. 결 론

MWPECVD법으로 수소에 대한 메탄의 농도를 1%로 고정하고, 방전전력과 방전압력을 변화시킬 때 실리콘기판 위에 성장되는 diamond박막의 표면형태, 박막성장율 및 Raman스펙트럼을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 방전전력은 diamond박막의 표면형태와 순도에는 영향을 적게 미치나, 방전전력이 높을수록 박막성장율은 증가한다.
- 2) 방전압력은 diamond박막의 성장율에 미치는 영향은 적으나, 20torr 이하에서는 diamond 박막의 표면형태는 방전압력 20torr이하에서 (100)면 60torr이상에서는 (111)면이 주종을 이룬다.
- 3) 방전전력800W, 방전압력100torr, 수소유량 60sccm, 메탄농도 1%, 기판온도 800°C로 성장시킨 diamond 박막의 순도가 가장 좋으며, 이 때 박막성장율은 1.24μm/hr가 되었다.

5. 참 고 문 헌

1. 재길용, 계정호 "마이크로웨이브 플라즈마에서 메탄-수소가스로 부터 다이아몬드박막의 화학증착". 대한 세라믹학회지 Vol. 26, No. 3, pp331-340(1989).
2. K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawata and T. Hiyauchi, "Synthesis of diamonds by use of microwave plasma chemical vapor deposition" Physical Review B Vol. 38, No. 6, pp4067-4084(1988).