

Microwave Plasma CVD에 의한 Diamond 박막의 성장 The Study on Growth of diamond thin films Synthesized by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

이병수* 인하대학교 공대 전기공학과
이상희 인하대학교 공대 전기공학과
박구범 유한전문대학 전기과
박종관 유한전문대학 정보통신과
박상현 경남대학교 공대 전기공학과
유도현 안산공업전문대학 전기과
이덕출 인하대학교 공대 전기공학과

Byoung-Soo Lee* Dept. of Electrical Eng., In-Ha University
Sang-Hee Lee Dept. of Electrical Eng., In-Ha University
Gu-Bum Park Dept. of Electrical Eng., Yu-Han Junior College
Jong-Kwang Park Dept. of Inf. & Telecom., Yu-Han Junior College
Sang-Hyun Park Dept. of Electrical Eng., Kyung-Nam University
Do-Hyun You Dept. of Electrical Eng., An-San Tech. Junior College
Duck-Chool Lee Dept. of Electrical Eng., In-Ha University

Abstract

Diamond thin films were deposited on P-type(100) Si wafers using MPECVD. Prior to deposition, mechanical scratching was done to improve density of nucleation sites with diamond paste of $0.25\mu\text{m}$ size. Diamond films were deposited under the following conditions : methane concentration of 0.5~5%, oxygen concentration of 0~70%, process pressure of 70Torr, process temperature of 900~950°C, and deposition time 5hrs. The changes of the morphology and the growth rates of the deposits with the experimental conditions are expressed by Scanning Electron Microscopy, Raman Spectroscopy and X-ray Diffraction method.

1. 서론

다이아몬드 합성 메카니즘에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있는 원자상 수소와 메틸 라디칼¹⁾에 의해 기상합성법으로 성장된 다이아몬드 박막은 천연 다이아몬드에 버금가는 높은경도, 가시광선 및 적외선 영역에서 우수한 투과도, 전기적 절연성 및 저 마찰 계수와 내마모 특성을 가지고 있으며, 650°C 이상의 산소분위기를 제외하고는 화학적으로 안정하고 불순물 도핑으로 반도체화가 가능하기 때문에 여러 특수한 분야에 걸쳐 광범위하게 응용가능성이 제시되고 있다.²⁾ 그러나 여러 특성에도 불구하고 다이아몬드는 수량적 또는 형태적 제한으로 인조합성의 어려움이 있었다, 1955년 Bundy³⁾ 등에 의한 HPHT(High Pressure High Temperature)방법으로 합성 다이아몬드가 개발되어 절삭 및 연마 가공분야에 이용되었으나 HPHT에 의해서는 단순한 Bulk나 결정형태로만 합성할 수 있기 때문에 사용상의 제약과 고온, 고압을 요구하므로 경제적, 기술적으로 제한적일 수

밖에 없었다. 따라서 다양한 형태의 합성이 가능한 다이아몬드 박막 합성이 연구되어져 왔으며 1982년 일본 과학기술청 무기재료연구소의 Kamo, Matsumoto, Sato, Setaka⁴⁾ 등은 CVD(열 필라멘트법)으로 새로운 가스 활성 기술들에 의한 저압에서의 성공적인 다이아몬드 박막을 합성하는 방법을 발표하였고, 그 이후 연구가 본격적으로 시작되었다. 다이아몬드 박막의 합성에는 Ion Beam Deposition⁵⁾, Sputter Deposition⁶⁾, Chemical Vapor Deposition (CVD)⁴⁾ 등이 있으며, 이러한 여러 가지 방법중에서 마이크로파의 글로우 방전을 이용한 MPECVD 합성법이 간단한 장치에 의해 양질의 다이아몬드 박막을 합성할 수 있음을 보고하고 있다⁷⁾.

2. 실험방법

본 실험에서는 MPECVD (Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 방법을 사용하여 메탄

과 수소의 혼합가스로부터 실리콘 기판위에 다이아몬드 박막을 합성하였다. 메탄농도의 변화 따른 박막의 표면형상의 변화와 성장률의 변화는 주사전자현미경, Raman Spectroscopy, X-선회절분석을 통하여 측정하였다. 실험에서의 증착조건을 요약하면 표 1과 같다.

Table 1. Deposition condition for diamond synthesis in this experiment

Microwave Power	800W
Base Pressure	2×10^{-3} Torr
Operation Pressure	70Torr
Deposition Time	5hrs
Substrate(surface)	Scratched with $0.25 \mu\text{m}$ Diamond paste
Substrate(material)	Silicon(100)
Substrate Temperature	900~950°C
H ₂ flow rate	100sccm
CH ₄ Concentration	0.5~5%
O ₂ Concentration	0~70%

3.결과 및 고찰

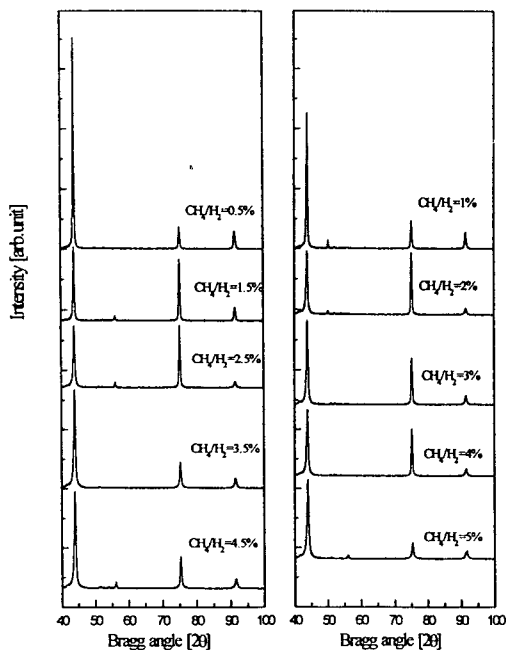


Figure 1. XRD patterns of Diamond film at various CH₄ vol %.

그림 1은 마이크로파 플라즈마 CVD로 수소와 메탄의

혼합가스로부터 실리콘기판 위에 성장시킨 다이아몬드 막의 X-선 회절도를 나타낸 것이다. 메탄농도가 0.5~5%에서 성장된 모든 막의 X-선 회절도는 다이아몬드에 대응하는 D(111), D(220), D(311) 피크가 있는 것으로 보아 다이아몬드 성분이 있음을 알 수 있다. 그러나 메탄농도가 0.5%와 1%인 막에서는 특히 (111)의 피크가 예리한 것으로 보아 (111)면으로 배향되었음을 알 수 있으며, 1.5%에서 2.5%까지는 (111)면의 피크가 감소된 반면 (220)피크가 증가해 (220)면이 더 발달한 것으로 보인다. 3%에서 4.5%까지는 다시 (111)면이 발달하며 5%에서는 각 피크의 예리함이 적어지며, (220),(311)면의 피크는 거의 없어짐을 보아, 성장된 막에는 다이아몬드의 작은 미결정이 상당히 분포되어 있으나 막의 결정성이 나빠지며, 결정질 이외에 비정질 혼입물이 많음을 나타내고 있다.

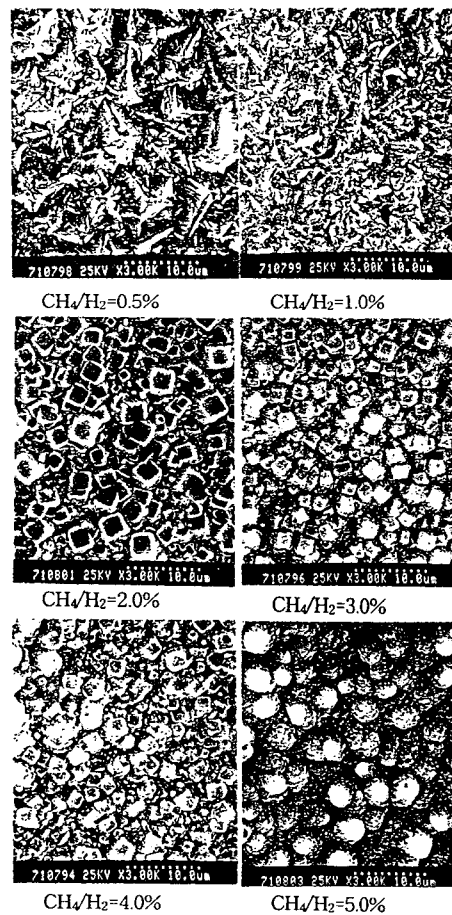


Photo 1. SEM micrographs showing the effect of CH₄ concentration

사진 1은 마이크로파 전력을 800W 반응관 압력을

70Torr 수소유량을 100sccm으로 고정하고 수소에 대한 메탄농도를 변화시켰을 때, 0.25 μ m 다이아몬드 paste로 연마한 실리콘(100)기판 위에 성장된 막의 표면 형태를 SEM으로 관찰한 것이다. 성장시간은 5시간으로 고정시켰으며 메탄농도가 1% 이하에서 성장된 막은 (111)면이 발달된 전형적인 다이아몬드 다결정 박막의 형태를 나타내었으나, 2~4%로 메탄농도가 증가함에 따라 박막표면은 정사각형의 (100)면이 발달되었다. 메탄농도가 더욱 증가된 5%에서 성장된 박막표면은 완만하고 미립자가 뭉쳐져서 만들어진 구형입자들이 축적된 막으로 보였다. 이러한 메탄농도에 따른 박막 표면의 변화는 Sato 등의 MW plasma CVD법에서 보고된 결과와 유사하였다.⁸⁾

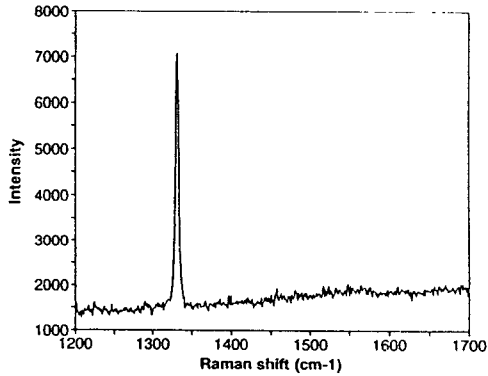


Figure 2. Raman spectrum of diamond film deposited on silicon substrate by MPECVD.

그림 2는 마이크로파 플라즈마CVD법으로 메탄과 수소로부터 다이아몬드 페이스트로 연마된 실리콘기판위에 성장된 다이아몬드박막의 Raman스펙트럼을 나타낸 것이고, 1332 cm^{-1} 에 다이아몬드의 Raman선이 예리하게 나타나 있다. 전체적으로 파수가 증가됨에 따라 베이스라인(base line)이 증가하는 것은 Raman산란광이 아니라 형광에 의한 것이다. 천연 다이아몬드의 Raman선이 실온에서 1332.5 cm^{-1} 에 나타나는 것을 고려하면, 1332 cm^{-1} 에 나타난 Raman선은 다이아몬드의 Raman선과 일치하는 것으로 해석할 수 있다.

그림 3은 메탄농도를 달리하였을 때, 실리콘기판위에 성장된 다이아몬드박막의 두께성장률을 나타낸 것이다. 메탄농도가 1%이하에서는 0.6~0.7 μ m/h로 비교적 낮았으나, 메탄농도가 2%이상에서 성장된 다이아몬드박막은 약 1.4 μ m/h의 두께성장률을 나타내었다. 마이크로파 플라즈마CVD법에 의한 다이아몬드합성에 있어서 일반적인 경우의 박막 두께의 성장률은 약 1 μ m/h 정도인 것에 비하여 1.4 μ m/h의 성장률은 상당히 빠른 것으로 생각되며 2%이상에서 성장률이 정체되는 이유는 열역학적

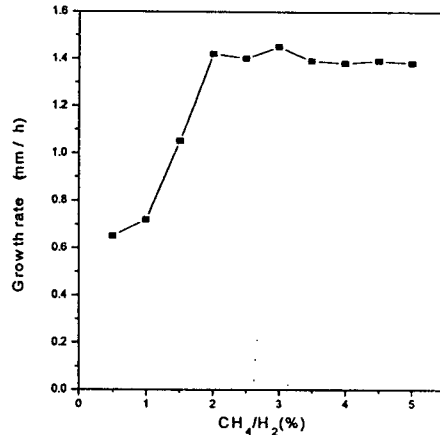


Figure 3. Effect of CH₄ concentration on the diamond growth rate.

으로 고상의 석출량이 작아지기 때문이라고 생각된다.

4. 결론

마이크로파 플라즈마 CVD법으로 H₂-CH₄-O₂계로부터 실리콘기판 위에 다이아몬드의 박막을 성장시키고, 성장된 다이아몬드박막의 표면형태를 SEM, X-선 회절 및 Raman분광기로 분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 마이크로파 전력 800W, 반응관 압력 80Torr, 기판 온도 900~960 $^{\circ}$ C, 반응시간 5시간으로 성장시킨 결과, H₂-CH₄계에 적당한 양의 산소를 첨가하면 비 다이아몬드 성분(흑연, 카루빈, 비정질탄소)은 예칭되어 다이아몬드 박막의 질과 성장률이 증가되고, CH₄/H₂의 농도가 높을 수록 O₂/CH₄의 농도를 높여야 한다. 일반적으로 CH₄-H₂-O₂계에서 O₂/CH₄=40%로 설정하는 것이 다이아몬드박막의 질과 성장률을 높일 수 있었다.
- (2) CH₄-H₂계로부터 성장된 박막의 XRD회절도는 1% 미만에서는 (111)면이 4%까지는 (100)면이 그 이상의 CH₄에서는 비정질로 인하여 각각의 피크의 강도가 상당히 감소하였다.
- (3) CH₄-H₂계로부터 성장된 박막의 표면 형태를 SEM으로 관찰한 결과 CH₄농도 1%이하에서는 XRD회절도와 마찬가지로 (111)면이 발달된 전형적인 다이아몬드 다결정 박막의 형태를 나타내었고, 2%~4%에서는 박막표면이 정사각형의 (100)면이 그이상에서는 (100)면이 점점 작아지며, 비정질 성분과 다이아몬드 미립자가 뭉쳐져서 만들어진 구형입자들이 축적된 막으로 보여진다.

본 연구는 1997년도 한국과학재단 핵심전문연구 선정
과제 (과제번호: 971-0911-064-2)에 의하여 수행되었
으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, and B. V. Derjaguin, *J. Crystal Growth* 52, 219 (1981)
- [2] K. E. Spear, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (1989) 171
- [3] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, and R. H. Wentorf, Jr. *Nature*, 176, 51 (1951)
- [4] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, and N. Setaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 21, L183 (1982)
- [5] S. Aisenberg, *J. Vac. Sci. Technol.*, A2, 369(1984)
- [6] B. A. Blanks and S. K. Rutledge, *J. Vac. Sci. Technol.*, 21, 807 (1982)
- [7] S. Matsumoto, in *Proc.1st Int.Symp. Diamond and Diamond-Like Films*, The Electrochemical Soc., 89-12 (1989) p.50
- [8] H. Tanaka, K. Sato, Y. Saito and H. Miyadera : *Plasma Chem. Proc. Int. Symp.*, 8th, Tokyo (1987) 2463