

# Microwave Plasma CVD에 의한 Diamond 박막의 합성에 관한연구

## A Study on the Diamond thin films Synthesized by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

이병수\* 인하대학교 공대 전기공학과  
이상희 인하대학교 공대 전기공학과  
박상현 경남대학교 공대 전기공학과  
박구범 유한대학 전기과  
박종관 유한대학 정보통신과  
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  
Sang-Hyun Park Dept. of Electrical Eng., Kyung-Nam University  
Gu-Bum Park Dept. of Electrical Eng., Yu-Han Junior College  
Jong-Kwang Park Dept. of Inf. & Telecom., Yu-Han Junior College  
Do-Hyun You Dept. of Electrical Eng., An-San Tech. Junior College  
Duck-Chool Lee Dept. of Electrical Eng., In-Ha University

### Abstract

The metastable state diamond films have been deposited on Si substrates using MWPCVD. Effects of each experimental parameters of MWPCVD including CH<sub>4</sub> concentrations, Oxygen additions, Operating pressure, deposition time, etc. on the growth rate and crystallinity were investigated. The best crystallinity of the film at 3% methane concentration addition of oxygen to the CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O mixture gave an improved film crystallinity at 50% oxygen concentration. Upon increasing the operating pressure and time, the growth rate and crystallinity were increased simultaneously.

### 1.서론

기상에서의 다이아몬드 합성에 대한 연구는 1976년 구 소련의 Spitsyn<sup>1)</sup>에 의해 원자상 수소가 다이아몬드 박막의 합성에 중요한 역할을 한다는 연구결과가 발표됨으로써 연구의 계기를 마련했으며, 1980년대 일본을 중심으로 전세계적으로 폭발적인 붐을 일으켰다. 현재까지 다이아몬드 기상 화학 증착 (CVD Chemical Vapor Deposition)<sup>2)</sup> 장치나 성장속도에 대해서는 상당한 발전이 있었다. 다이아몬드는 도핑된 경우 hole mobility와 band gap이 매우 커서 고

전력 microwave나 millimeter wave용도의 전자 디바이스로 가장 적합하나 heteroepitaxy와 N형 도핑의 어려움으로 열적, 기계적, 광학적 특성에 비해 실용화가 어려운 실정이다<sup>3)</sup>. 본 실험에서는 무전극으로 오염이 없으며 장시간 안정하게 다이아몬드를 합성할 수 있는 MWPCVD<sup>4)</sup>법을 이용 다이아몬드 박막을 합성하였으며, 실험 파라메타인 메탄농도, 산소농도, 압력, 시간의 변화가 성장조건에 미치는 영향을 중점적으로 검토함으로써 다이아몬드 박막 합성의 조건에 관하여 연구하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 MWPECVD (Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 방법을 사용하여 메탄과 수소의 혼합가스로부터 다이아몬드 박막을 합성하였다. 각 실험변수로 메탄농도(0.5~5%), 산소첨가(0~80%), 반응압력(30~70Torr), 증착시간(1~32h)을 변화시켜 표면형상의 변화와 결정성, 성장율을 주사전자현미경, Raman Spectroscopy, X-선 회절분석을 통하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 메탄농도에 따른 변화

그림 1은 XRD패턴에서의 Orientation growth를 나타내는데 2%까지는 (111)면이 3~4%에서는 (110)면이 우선성장했음을 알 수 있다. 이는 과포화도가 충분히 낮아 결정성장이 느리게 일어나는 경우에는 표면에 흡착된 활성종이 보다 안정한 자리로 이동하는데 필요한 시간이 충분하므로 열역학적 요인이 중요하게 작용하여 우선성장되며, 과포화도의 정도에 따라 각 결정면의 성장속도비가 결정된다. 과포화도가 증가하면 기상에서의 활성종을 빨리 감소시키는 방향으로 반응이 진행되므로 열역학적 요인에 비해 반응속도론적 요인이 보다 중요하게 작용하여 단위면적당 결합수가 많으며 표면에너지가 큰 (110)면과 (100)면의 성장속도가 더욱 빨라지기 때문이다.

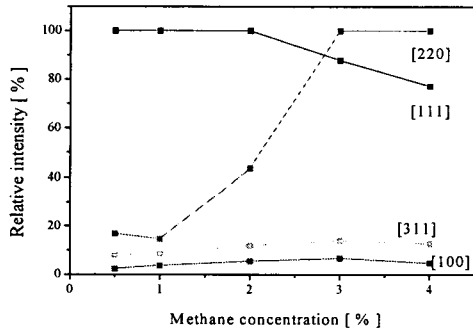


Fig. 1. XRD spectra showing the effect of the methane concentration

그림 2는 Raman분석결과로서 4%까지는  $1332\text{cm}^{-1}$ 에서 다이아몬드의 전형적인 peak만이 나타나는 반면

에 특히 5%의 경우 다이아몬드 peak는 거의 없으며  $1580\text{cm}^{-1}$  근처에서 broad한 비다이아몬드 peak만 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 5%에서는 다이아몬드 상은 미소하며 흑연이 주로 성장한 것으로 생각된다.

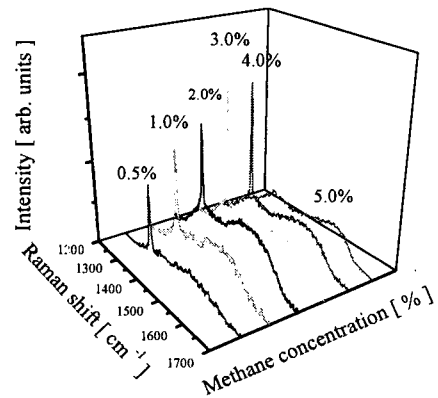


Fig. 2. Raman spectra showing the effect of methane concentration

### 3-2. 산소첨가에 따른 변화

그림 3은 3% 메탄농도하에서 산소를 0~80%까지 변화시켰을 때 Raman분석의 FWHM과 다이아몬드 peak의 강도  $I[\text{diamond}]$  대 비다이아몬드 peak의 강도  $I[\text{non-diamond}]$ 의 비  $I[d]/I[nd]$ 를 나타낸 것이다. FWHM은  $5.5\text{cm}^{-1}$ 에서  $3.25\text{cm}^{-1}$ 까지 현저하게 감소함을 알 수 있고 비 다이아몬드 성분은 점차 감소함을 알 수 있다. 특히 산소첨가에 따라 50%에서 다이아몬드 결정성이 훨씬 향상됨을 말해준다.

그림 4는 성장속도의 변화를 나타낸 것이다. 산소의 첨가량이 증가함에 따라 성장속도는 단조 감소하였다. 산소의 첨가에 따른 성장속도의 감소는 기상에서의 활성종의 조성(C/H비율)을 변화시킴에 의하여 원자상 수소의 비율이 높아짐에 따라 원자상 산소와 함께 비 다이아몬드 성분을 예칭하여 성장물이 점차 감소한다고 할 수 있으며, C-H-O계의 상태도에서도 산소량의 증가에 따른 석출된 고상의 분율은 점차 감소하여 일정조성이상에서는 현저히 감소하는 것으로 설명될 수 있다<sup>5)</sup>.

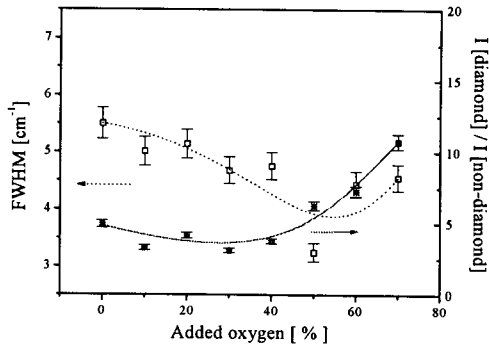


Fig. 3. Variation of FWHM and  $I[d]/I[nd]$  with oxygen concentration

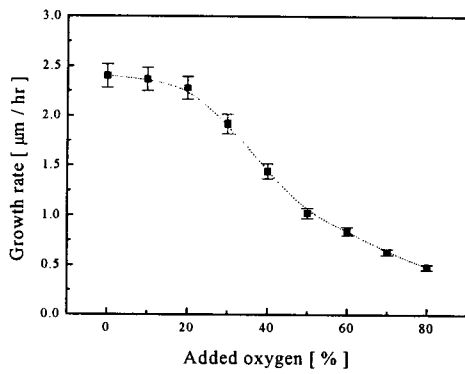


Fig. 4. Effect of the oxygen addition on the growth rate

### 3-3. 반응압력에 따른 변화

그림 5는 Raman분석에서의 FWHM과  $I[d]/I[nd]$ 를 나타낸 것이다. 압력이 증가함에 따라 FWHM이 점차 줄어들음을 보여주며,  $I[d]/I[nd]$ 값은 증가함을 보여주는데 이는 박막의 결정성이 증가하는 것을 나타낸다. 압력에 따라 결정성이 달라지는 이유는 동일한 유량조건에서 압력을 변화시키면 기체이동속도가 달라지는데, 이것이 활성종들의 생성속도에 영향을 준다. 즉 압력을 낮추면 기체의 이동속도가 빨라지므로 분해효율이 낮아져 다이아몬드 결정성에 참여하는 반응성이 매우 큰 라디칼 형태의 활성종들이 상대적으로 적게 형성되어 결정성이 나빠지며 압력을

높여 기체의 이동속도를 느리게 하면 분해효율이 높아져 활성종이 많이 형성되어 결정성이 향상되기 때문이다.

그림 6은 박막의 성장률을 나타낸 것이다. 전반적으로 박막의 성장률이 증가하는 것은 50Torr까지는 압력이 증가함에 따라 플라즈마의 면적이 작아지고 작아진 만큼 플라즈마 밀도는 오히려 높게되어 활성종의 농도도 높아지기 때문에 성장속도는 증가하고 핵 발생 밀도가 증가하기 때문이라 생각하며, 60, 70Torr에서 박막 성장률의 증가폭이 둔화되는 것을 알 수 있는데 이것은 작아진 플라즈마에 의한 국부적인 온도상승과 국부적인 활성종의 집중으로 연속적인 다이아몬드 박막의 성장이 지체 되어졌기 때문이라고 생각되어진다.

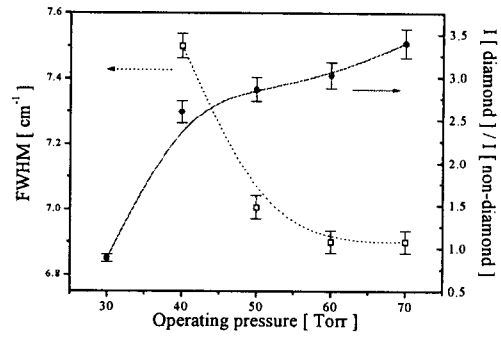


Fig. 5. Variation of FWHM and  $I[d]/I[nd]$  with operating pressure

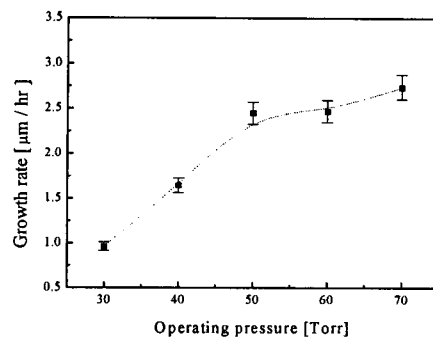


Fig. 6. Effect of operating pressure on the growth rate

### 3-4. 증착시간에 따른 변화

그림 7은 증착시간에 따른 다이아몬드 박막의 표면 형상을 관찰한 것으로 시간이 증가함에 따라 표면반응에 의해 생성되는 다이아몬드의 결정립의 크기가 점차 증가함을 알 수 있다.

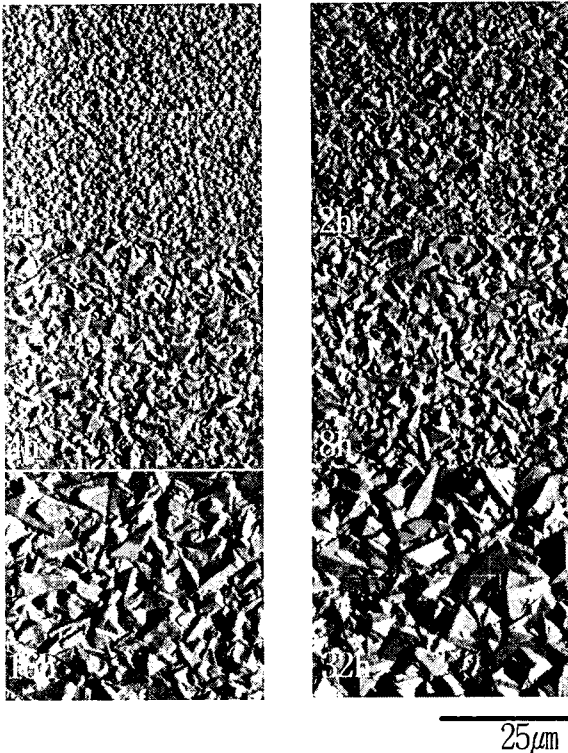
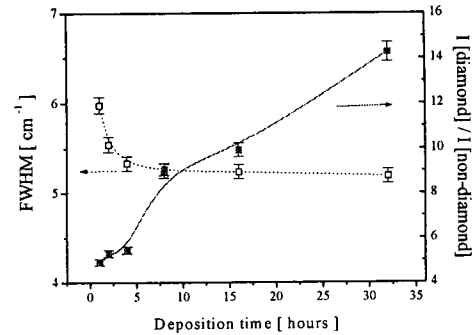


Fig. 7. The diamond films morphology changes as a function of deposition time

(A) 1h (B) 2h (C) 4h (D) 8h (E) 16h (F) 32h

그림 8은 Raman분석에서의 FWHM과  $I[d]/I[nd]$ 값을 나타낸 것이다. FWHM이 줄어들어 결정성이 좋아짐을 알 수 있으며  $I[d]/I[nd]$  값은 늘어난다. 이는 시간에 따른 박막 내부의 비다이아몬드 성분이 누적됨이 없음을 의미하며 다이아몬드 성분이 많이 증착되었음을 알 수 있다. 따라서 장시간의 증착시에는 계속적인 산소의 공급으로 비다이아몬드 성분을 예칭하여 결정성을 더욱 높일 수 있는 것을 의미한다.

Fig. 8. Variation of FWHM and  $I[d]/I[nd]$  with deposition time



### 4. 결론

본 실험에서는 MWPCVD법을 이용하여 다이아몬드 박막을 합성하였으며, 각 변수의 영향을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 메탄농도에 따른 변화로는 4%까지는 다이아몬드가 합성되었으며, 최적농도는 3%이었다.
- (2) 산소첨가량이 증가할수록 결정성이 증가하여 50% 첨가시 가장 결정성이 우수하였다.
- (3) 반응압력이 증가함에 따라 증착면적은 줄어들었으나 성장률은 전반적으로 증가하였다.
- (4) 시간에 따라 결정립의 크기와 박막의 두께는 증가하였으며, 결정성 또한 증가하였다.

본 연구는 통상산업부 산업기술 기반조성사업을 통한 연구비 지원에 의해 수행되었음을 알립니다.

### 참고문헌

- [1] B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, and B. V. Derjaguin, *J. Crystal Growth* 52, 219 (1981)
- [2] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, and N. Setaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 21, L183 (1982)
- [3] National Inst. for Res. in inorg. Mater., *Jap. Pat. Appl.*, Jp59137396, Aug. 7, (1984)
- [4] M. Kamo, Y. Sato and N. Setaka, *The Chemical Society of Japan*, No.10 1642 (1984)
- [5] 과기처 보고서 UCN714-4152-1 (1991)