

CH₄-H₂-N₂ 기체계에서 MW-PACVD를 이용한 결정상 합성

김도근^{1,2} · 백영준¹ · 성태연²

¹한국과학기술연구원 박막기술연구센터
²광주과학기술원 신소재공학과

Synthesis of Crystalline film from CH₄-H₂-N₂ gases with MW-PACVD

Do-Geun Kim^{1,2}, Young-Joon Baik¹ and Tae-Yeon Seong²

¹Thin Film Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, South Korea

²Department of Materials Science and Engineering, Kwangju Institute of Science and Technology (K-JIST),
Kwangju 500-712, South Korea

(2000년 5월 17일 받음, 2000년 8월 11일 최종수정본 받음)

초 록 다이아몬드 합성 조건에서 질소 첨가량을 0%에서 95%까지 변화하였을 때의 합성 거동을 조사하였다. 질소 첨가량이 증가함에 따라 합성된 상은 {100} 성장면으로 이루어진 다이아몬드 막에서, 고유의 결정면이 사라지고 나노 크기의 결정들로 이루어진 다이아몬드 막으로 변화하였다. 심지어 수소가 없이 메탄과 질소만의 경우에서도 다이아몬드 막 합성이 가능함을 보여주었다. 또한 다이아몬드 구조를 갖는 개별적 입자의 형태는 30%~80% 질소 첨가범위에서 정팔면체의 결정모양을 가졌고, 이 범위에서 기판온도가 증가함에 따라 육방정 모양의 새로운 결정상을 관찰하였다. 다이아몬드 막의 경우, 질소 첨가량에 무관하게 질소 혼입량은 측정되지 않을 만큼 적었지만, 육방정 결정상은 Si, C 그리고 N로 이루어진 SiCN 화합물임을 확인하였다.

Abstract Synthesis of the crystalline film was investigated under the diamond growth condition with altering the addition of the nitrogen from 0% to 95%. With increasing the nitrogen concentration, surface morphology of the film was changed from the diamond film with {100} growth plane to the non-faceted diamond film with nano-scale grains. It also showed that the deposition of the diamond film could be synthesized using only methane and nitrogen gases without hydrogen gas. Separated particles with diamond structure showed an octahedral shaped in the nitrogen ranges between 30% and 80%, and newly formed hexagonal crystals are observed when substrate temperature was increased in these nitrogen ranges. We could not observe the nitrogen incorporation to films and particles with diamond structure, however, also identify that the hexagonal crystal was SiCN composite composed of Si, C and N atoms.

Key words : chemical Vapor Deposition(CVD), Raman spectroscopy, diamond

1. 서 론

기상합성법을 이용한 다이아몬드 막은 플라즈마를 이용하여 분해된 C-H 또는 C-H-O 기체로부터 합성된다. 이때 질소 기체의 첨가는 CN 화합물 합성 가능성¹⁾ 및 질소 도핑^{2,3)}, 성장속도^{4~6)} 그리고 결정성 변화^{5~8)} 등 다양한 관점에서 중요한 의미를 가지고 있다.

특히 ppm 단위의 질소 첨가의 경우, 일부 성장속도가 감소되는 결과도⁴⁾ 보고되고 있지만, 오히려 다이아몬드 결정면들의 성장속도에 따른 집합조직 변화를 통한 결정성 향상과, 성장속도가 향상되는 결과가 보고된 바 있다.^{5~8)} 그러나 질소를 % 단위로 첨가시 다이아몬드 결정이 지니는 고유의 결정면이 사라지는 것으로 알려져 있다.^{4,6,9,10)} 또한 메탄과 질소 기체를 사용하여 합성한 막은 수% 질소 첨가 경우와 마찬가지로 결정면이 없는 구상형 결정모양을 보여주었다.¹¹⁾ 이와 같이 다이아몬드 기상합성시 질소 첨가에 따른 성장속도 및 집합조직 향상에 대해서는 상당한 연구가 되었지만, 결정성의 변화는 ppm 단위와 극단적으로 메탄과

질소만의 기체를 이용한 경우에 한정되었고^{3~11)}, 질소 첨가량의 전반적인 범위에 대한 연구는 극히 미비한 실정이다.

본 연구에서는 C-H 기체계에 N 첨가시 합성되는 상의 결정학적 측면을 중심으로 관찰하였으며, 이때 상분석을 통해 고상 카본 내에 결합하는 N의 함유량과 이에 따른 결정 구조 변화를 살펴보았다. 질소 첨가량에 따라 합성된 다이아몬드막의 표면조직은 질소를 첨가하지 않은 경우에 다이아몬드 결정에서 시작하여 질소 첨가에 따라 결정면이 사라지는 것을 확인하였다. 반면 30%~80%의 경우 {111} 결정면으로 이루어진 피라미드 모양의 결정상이 관찰되며, 기판온도가 1000℃ 이상의 조건에서는 육방정 결정상을 관찰할 수 있었다. 질소와 메탄만의 기체하에서도 다이아몬드 구조를 가진 막이 합성되었다. 또한 질소 첨가시 변화되는 기체계의 성분을 분석하기 위해 Optical Emission Spectroscopy (OES)를 시도하였고, 이들 실험 결과를 근거로 온도 및 조성에 따른 기체의 열역학적 계산을 통하여 결정상의 합성거동과의 연관성을 검토하였다.

2. 실험 방법

C-H 기체계에 질소를 첨가하여 결정상을 합성하기 위해 Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition(MW-PACVD) 장치를 사용하였다. 먼저 핵생성을 증진시켜주기 위해서 전처리 공정으로 텍스 와이프(texwipe)에 약 0.5 μ m 정도의 다이아몬드 분말을 묻혀서 진동자를 이용하여 기계적 표면처리를 하였다. 이와 같이 전처리한 (100) 실리콘 기판을 1 \times 1cm²로 자른 후, 아세톤 용액에서 5분간 초음파 세척하고 질소 가스로 건조하여 MW-PACVD 장비에 장입하였다.

기상합성을 위해 CH₄, H₂, 그리고 N₂ 가스를 사용하였다. 이때 CH₄ 농도는 5sccm을 흘려줌으로서 5%로 고정하였고, H₂와 N₂ 가스 유량 합을 95sccm으로 유지하면서 수소와 질소의 유량 변화를 통해 0%~95%까지 질소 농도를 변화하였다. 기판온도는 반응압력과 마이크로웨이브 출력을 각각 40~70Torr, 300~400W 범위에서 조절하여 960 $^{\circ}$ C~980 $^{\circ}$ C로 유지되도록 하였다. 또한 질소 첨가량과 기판 온도에 따른 합성된 결정상을 관찰하기 위해 반응압력과 마이크로웨이브 출력을 변화시켜 줌으로서 기판온도를 800 $^{\circ}$ C~1200 $^{\circ}$ C까지 변화하였다.

이와 같이 합성된 시편에 대해 주사전자현미경을 이용하

여 표면조직 변화를 관찰하였다. 증착된 막의 조성을 확인하기 위해 Auger Electron Spectroscopy(AES) 분석을 수행하였다. 또한 질소 첨가에 따른 기체계에 변화되는 성분을 분석하고자 Optical Emission Spectroscopy(OES)와 열역학적 계산을 시도하였다. OES 분석을 위해 Sofie instrument사의 DIGISEM 350 emission spectrometer를 이용하였고, 이때 스펙트럼 범위로는 300nm에서 700nm까지를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 질소 첨가량에 따른 결정상 합성

그림 1은 메탄 농도를 5%로 고정하고 질소와 수소의 유량을 변화함으로써 합성된 막의 표면을 보여준다. 이때 기판온도는 약 970 $^{\circ}$ C로 유지하였다. 질소가 첨가되지 않은 경우 고유의 결정면을 지닌 다이아몬드 막이 합성되며, 질소유량이 증가될수록 고유의 결정면이 사라지는 것이 관찰된다.

먼저 질소 첨가가 없을 때, 그림 1(a)과 같이 (100) 결정면을 보이는 다이아몬드 막으로 성장된다. 0.15% 질소를 첨가한 경우(그림 1(b)) 질소가 첨가되지 않았을 때에 비해 (100) 성장면이 차지하는 비율이 감소되며, <100> 집합조직 방향으로 변화된다. 그러나 질소 첨가량이 0.5%

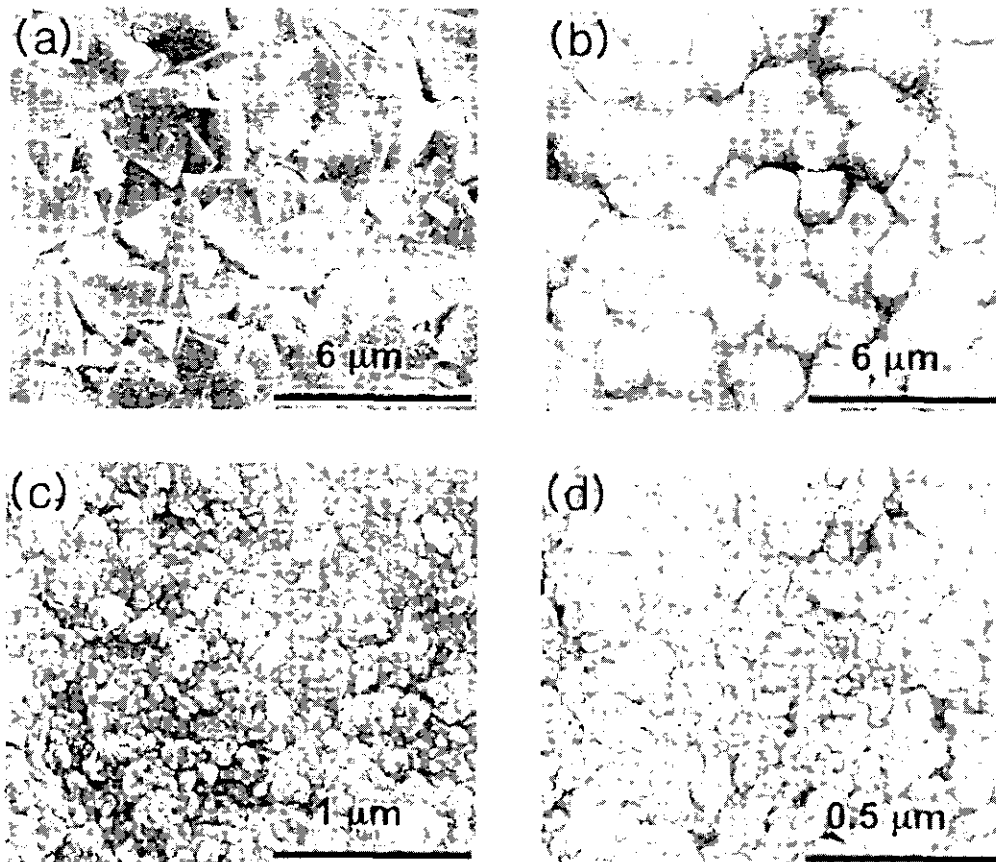


Fig. 1. Surface morphologies of the films deposited with various nitrogen concentrations, (a) 0% N₂ ([CH₄]:[H₂]=5:95), (b) 0.15% N₂ ([CH₄]:[H₂]:[N₂]=5:94.85:0.15), (c) 0.5% N₂ ([CH₄]:[H₂]:[N₂]=5:94.5:0.5), (d) 95% N₂ ([CH₄]:[N₂]=5:95).

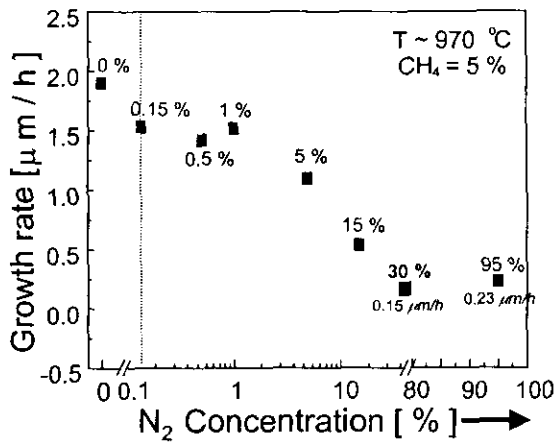


Fig. 2. Growth rates of the films deposited with the different nitrogen concentrations at 970°C growth temperature.

이상에서는 다이아몬드 고유의 결정면이 사라지고, 약 30nm 크기의 결정들로 이루어진 표면조직을 보여준다. 질소가 15%까지 첨가된 경우에도 표면조직은 이와 유사하였다. 심지어 수소 첨가 없이 메탄과 질소만으로 이루어진 기체에서 합성한 경우(그림 1(d))에서도 그림 1(c)와 비슷하게 고유의 결정면이 사라진 막으로 합성된다. 이러한 결과는 다이아몬드 합성시 질소 첨가량이 % 단위를 넘어서면 다이아몬드 고유의 결정면을 잃고 구상화 조직을 보여주는 기존의 결과와^{4,6,9,10} 일치하였다.

질소 첨가량에 따라 합성된 막의 성장속도는 그림 2와 같다. 먼저 질소가 전혀 첨가되지 않은 경우의 성장속도는 1.84 μm/h였다. 질소 첨가량이 0.15%의 경우 성장속도는 1.53 μm/h로 감소한다. 1% 이하에서는 성장속도의 감소폭이 적지만, 그 이상에서의 성장속도는 질소 첨가량에 따라 감소한다. 특히, 30%일 경우 성장속도는 0.15 μm/h로 가장 낮은 값을 보여준다. 이와 같은 각각의 합성조건에서 핵생성 및 성장 구동력은 결과적으로 성장속도로 표현되며, 질소 첨가량이 30%에서 가장 적은 구동력을 갖는 것을 의미한다. 또한 수소가 첨가되지 않은 95%에서 0.23 μm/h로

다소 증가한다.

다량의 질소 첨가시 다이아몬드 고유의 결정면이 사라진 막으로 합성된다는 기존의 결과와는 달리, 질소 첨가량이 30%임에도 불구하고 그림 3(a)와 같이 정팔면체 모양을 지닌 개개의 결정상이 합성된다. 이와 같은 조건에서 개개의 결정상의 합성 이유는 핵생성과 성장 구동력 차이로 설명된다. 즉, 핵생성 구동력이 성장 구동력보다 클 경우, 핵생성이 우세하게 발생하여 그림 1(c)와 같이 나노 크기의 결정들로 이루어진 연속적인 막으로 합성되지만, 질소 첨가량이 30%에서는 이와 같은 핵생성 구동력이 현저하게 감소되고 전처리시 형성된 핵에서만 우선적으로 성장하기 때문에 개개의 결정상이 합성된 것으로 생각된다. 또한 동일 조건에서 합성 시간을 증가하면 이 경우에서도 연속적인 막으로 증착되는데, 이때 표면조직은 그림 3(b)와 같이 정팔면체 모양이 사라지고 양배추(cauliflower) 형태를 보여준다.

이와 같이 질소 첨가량에 따라 막의 표면조직과 성장속도가 변화되는데, 이들의 결정성을 확인하기 위해 Raman 분석을 수행하였다. 일반적으로 다이아몬드 증착시 비 다이아몬드 상 카본이나 결합이 섞이게 되는데, Raman 스펙트럼의 다이아몬드 1332cm⁻¹ 피크와 비 다이아몬드 상 카본을 나타내는 1550cm⁻¹ 피크를 비교함으로써 이들 간의 비율을 알 수 있다. 또한 sp³ 구조를 지닌 다이아몬드는 1332cm⁻¹에서 고유의 피크를 보여주며, 이 피크의 세기와 반가폭은 합성된 막의 결정성을 보여준다.¹³

질소가 전혀 첨가되지 않은 경우 1332cm⁻¹ 부근에서 명확한 다이아몬드 피크가 관찰된다.(그림 4(a)) 그러나 (100) 성장면을 보이는 0.15% 질소 첨가시 1332cm⁻¹ 고유 피크 세기가 현저하게 감소하며, 또한 탄소의 sp² 결합인 1550cm⁻¹ 근처에서 넓은 비 다이아몬드 상 피크가 관찰된다. 0.5% 이상에서는 다이아몬드 고유의 Raman 피크가 거의 분별되지 않고, 단지 비 다이아몬드 상 피크만이 현저하였다. 특히 그림 3(b)의 양배추 표면조직을 갖는 막에 대한 Raman 스펙트럼에서는 여전히 뚜렷한 다이아몬드 피크를 확인할 수 없었다. 이와 같은 결과는 이 조건에

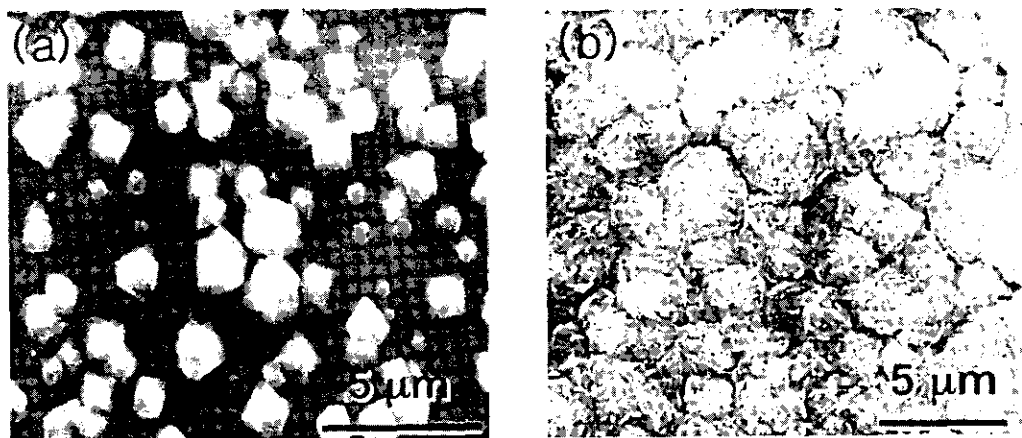


Fig. 3. Surface morphologies of the films deposited at 30% N₂ ([CH₄]:[H₂]:[N₂]=5:65:30) for (a) 4hr and (b) 28hr.

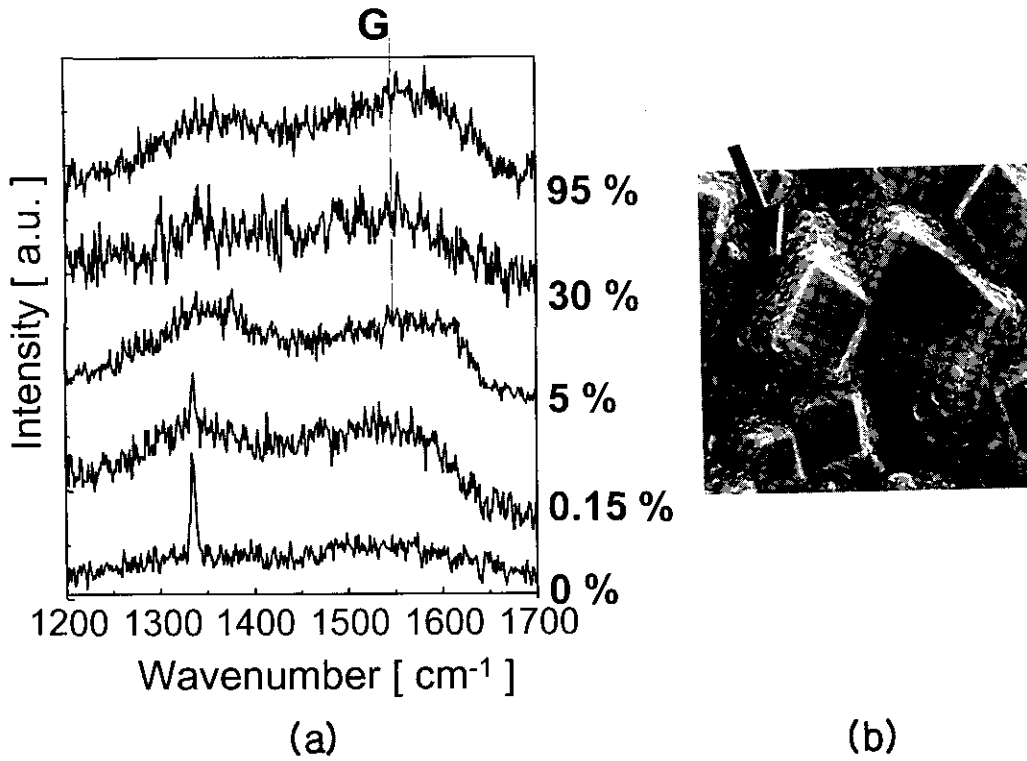


Fig. 4. (a) Raman spectra of the films synthesized with different nitrogen concentrations and (b) surface morphology of the film deposited at 0.15% N₂. (the arrow indicates the formation of the secondary nucleation on the {111} growth planes of the diamond grains)

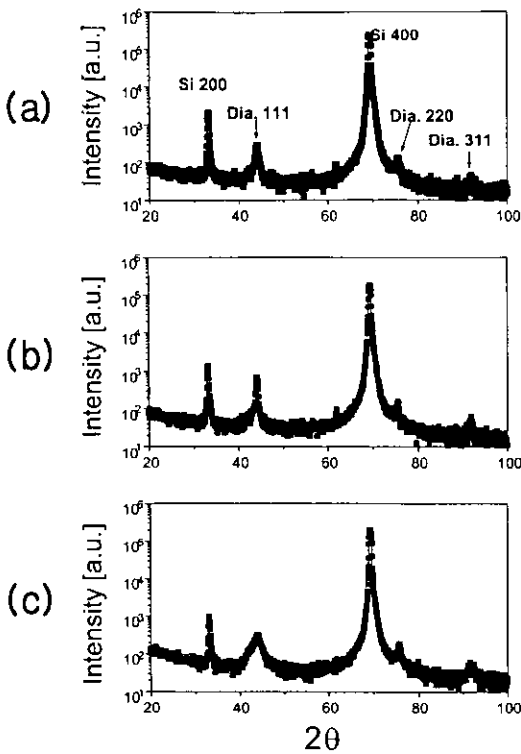


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the films deposited with different nitrogen concentrations, (a) 15% N₂ (b) 30% N₂ and (c) 95% N₂.

서 핵생성이 현저하게 감소되고, 일단 형성된 핵 위치에서 선택적인 성장이 일어났을 뿐, 여전히 쌍정같은 결함 발생을 억제할 수 없기에 다른 조건에서 합성된 막에 비해 결정성이 향상된 것이 아님을 보여준다.

질소 첨가량이 증가됨에 따라 다이아몬드 고유의 피크가 감소하는 현상에 대한 명확한 이유는 알려지고 있지 않다. 다만 Cao 등¹⁴⁾은 NH₃ 첨가량이 증가함에 따라 (111) 성장면에서 우선적으로 마이크로쌍정과 같은 결함 형성이 유발되고, 이로 인해 형성된 비 다이아몬드 상 탄소의 영향으로 Raman 피크가 감소하기 때문이라고 설명하였다. 이와 유사하게, 질소가 첨가됨에 따라 (111) 성장면에서 쌍정 등에 (그림 4 (b)의 화살표)에 의해 형성된 수십 나노 크기의 결정들이 관찰되는데, 이러한 결함 형성이 다이아몬드 결정성 저하에 직접적인 원인으로 작용하는 것으로 생각된다. 또한 다이아몬드 고유의 피크 감소와 비 다이아몬드 상 피크의 증가를 통해 확인하였듯이 결함과 sp² 결합을 지닌 비 다이아몬드 상 형성이 더욱 심화되었기 때문으로 생각된다. 하지만 x-ray diffraction (XRD)을 통해 확인할 수 있듯이 (그림 5), 기관인 실리콘과 다이아몬드에 대한 피크만이 존재할 뿐, 흑연 및 다른 피크는 관찰되지 않았다. 즉, 질소 첨가에 따라 형성되는 결정상은 다이아몬드로 이루어졌을 뿐, 다른 결정상의 합성은 확인할 수 없었다.

15% 이하나 30% 질소 첨가의 경우 다이아몬드 (111) 피크의 반가폭 (~0.71°)과 결정상수 d_{dia(111)} 값이 차이를 보이지 않는다. 즉, XRD 결과와 그림 1 (c)에서 보였듯이,

수십 나노 크기의 결정들로 이루어진 다이아몬드 막이 합성되었다. 마찬가지로 95%의 경우에서도 다이아몬드 피크만이 관찰되지만, (111) 피크의 반가폭 (1.98°)과 결정상수 $d_{\text{dia}(111)}$ (0.4% 증가) 값이 증가하였다.

고온고압 및 천연 다이아몬드 경우, 질소 불순물량이 증가함에 따라 다이아몬드 결정상수가 증가됨이 보고되고 있다.¹⁵⁾ 즉, 결정상수의 변화의 경우 고상 카본과의 결합된 질소 불순물의 영향을 고려할 수 있다. 질소 첨가시 고상 카본과 결합된 질소 불순물이 존재한다면 소량의 질소 첨가의 경우 결정상수 변화가 있어야 한다. 그러나 95% 질소 첨가의 경우만 반가폭과 결정상수의 증가가 현저할 뿐, 15% 이하와 30% 질소 첨가의 경우에 결정상수 변화는 거의 확인할 수 없었다. 또한 결정상수 변화폭이 두드러진 그림 5(c)에 대한 AES 분석 결과 대부분이 카본만 존재하였고 질소 함유량은 거의 관찰되지 않았다. 이러한 AES 분석 결과는 질소 첨가량이 30% 이하의 막에서도 유사하였다. 따라서 반가폭과 결정상수의 증가는 고상 카본내에 결합된 질소 영향이라기 보다, 질소첨가시 플라즈마내에 형성되는 CN, HCN과 같은 라디칼(radical)들이 합성중 결정 성장면에서 결합을 유발하고, 이러한 결합들의 모임에 의한 결정상수의 국부적인 변형이 주원인으로 작용한 것으로 생각된다.

일반적으로 기상합성법에 의한 다이아몬드 합성시 원자상 수소는 흑연화를 억제하고 sp^3 구조의 다이아몬드 합성에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 그러나 그림 1(d)과 그림 5와 같이, 메탄과 질소만으로 이루어진 경우에서도 여전히 다이아몬드 합성 가능성을 볼 수 있는데, 이러한 원인을 Badzian 등은 원자상 N과 CN 라디칼들이 원자상 수소의 역할을 대신함으로써 다이아몬드 합성 가능성을 제안하였다.¹¹⁾ 또한 Tsang 등은 Molecular Beam Mass Spectroscopy (MBMS) 분석을 통해, 질소를 포함한 혼합가스를 이용한 다이아몬드 기상합성시 HCN 라디칼이 현저하게 관찰되며, 이러한 라디칼에 의해 성장속도와

표면조직이 변화됨을 보고하였다.¹⁶⁾ 이와 같이 질소가 첨가됨으로서 플라즈마 내에 발생하는 라디칼들은 궁극적으로 다이아몬드 합성 과정 중, 가스 화학조성을 바꾸게 되는데, 이에 대한 이해가 중요하다.

합성중 형성되는 라디칼들에 대한 이해를 위해, H_2 , CH_4 , 그리고 N_2 혼합가스가 2200°C에서 평형 상태라는 가정아래 Solgasmix를 이용하여 질소량에 따른 가스 상에 존재하는 성분의 변화를 그림 6에 나타내었다. 원자상 H와 CH의 변화량이 거의 없고, hydrocarbon (C_2H_2 , CH_3)은 다소 감소하는 경향을 갖는다. 질소 첨가량에 따라 CN, HCN 라디칼은 현저하게 증가함을 알 수 있다.

그림 7은 질소 첨가시 플라즈마 내에 형성된 라디칼을 확인하기 위해 이용한 OES 결과이다. 먼저 질소가 첨가되지 않은 경우에는 원자상 H ($H_\alpha=656.3\text{nm}$, $H_\beta=486.1\text{nm}$), CH (431.4nm), 카본($C_2=516.5\text{nm}$) 라디칼들이 관찰된다. 5% 질소 첨가시 플라즈마 내에는 이와 같은 라디칼들과 더불어 NH (336nm), CN (388.3nm)과 같은 라디칼들이 공존한다. 즉, 질소가 첨가됨에 따라 가스 화학조성이

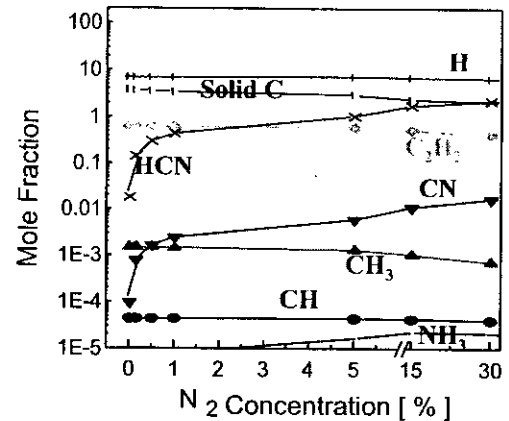


Fig. 6. The calculated thermodynamic equilibrium mole fraction of various species obtained from the Solgasmix considering of the mixture of H_2 , CH_4 and N_2 gases at 2200°C.

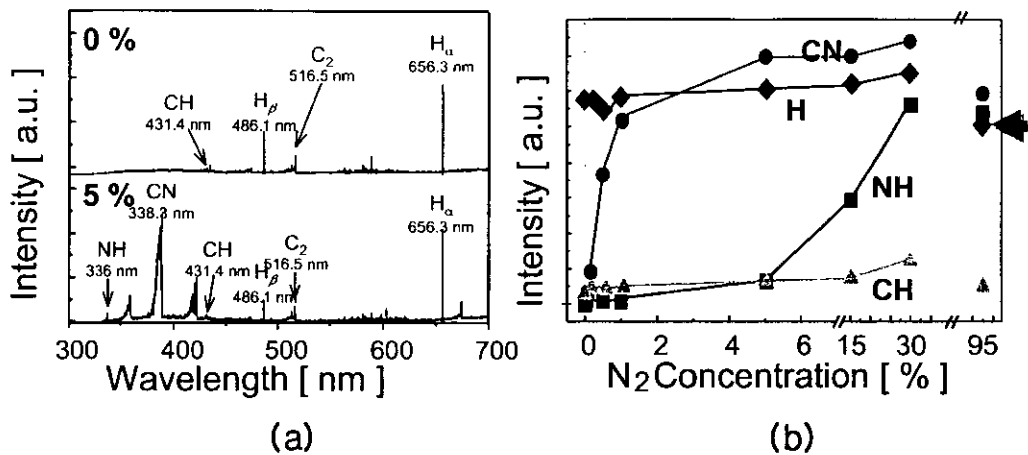
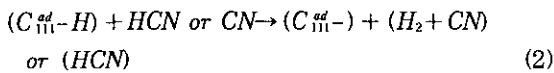
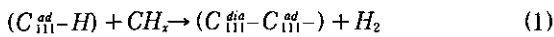


Fig. 7. Optical emission spectra obtained from the concentration of (a) 0% N_2 ($[CH_4]:[H_2]=5:95$) (up) and 5% N_2 ($[CH_4]:[H_2]:[N_2]=5:90:5$) (down), (b) shows the relative intensity of the radicals at the various nitrogen concentrations.

변화되는데, 이들의 상대적인 세기가 질소 첨가량에 따라 변화되는 것을 그림 7(b)에 보였다. 열역학적으로 계산한 결과와 유사하게 원자상 H과 CH의 변화는 거의 없으며, 질소와 관련된 NH와 CN의 변화는 현저하게 증가하였다.

OES 분석과 열역학적 계산을 통해 질소 첨가에 따른 질소와 관련된 HCN과 CN 라디칼들이 급격하게 증가함을 보여주었다. 이러한 라디칼이 궁극적으로 다이아몬드 합성 시 변화되는 가스 화학조성에 영향을 미치게 되는 것으로 생각된다. 먼저 다이아몬드 성장에 미치는 hydrocarbon과 질소 첨가시 발생하는 라디칼이 참여하는 반응식을 고려하면 아래와 같다.



여기서 C₍₁₁₁₎-H는 (111) 면에 흡착된 원자상 카본과 수소가 결합된 상태를 보여준다. 그러나 C₍₁₁₁₎-는 원자상 수소가 제거된 상태로 에너지적으로 불안정한 상태이다. 또한 C₍₁₁₁₎-는 (111) 성장면에 흡착된 카본이 다이아몬드 구조를 갖고 성장된 것을 의미한다.

반응식 (1)을 통해 다이아몬드 성장이 이루어진다. 즉, hydrocarbon (C₂H₂, CH₃)이 원자상 수소를 제거하고 (111) 성장면에 흡착된 카본과 반응하여 다이아몬드 구조를 갖고 성장하고 (C₍₁₁₁₎-), 표면에는 다시 원자상 수소와 결합된 흡착 카본(C₍₁₁₁₎-H)이 존재하게 된다. 그러나 질소가 첨가됨에 따라 형성된 CN, HCN 라디칼은 반응식 (2)와 같이 (111) 성장면에 흡착된 카본과 결합된 원자상 수소와 반응하여 원자상 수소를 제거하여, 원자상 수소가 없는 흡착된 카본(C₍₁₁₁₎-)를 형성하게 된다. 이때 기상에 존재하는 hydrocarbon이 C₍₁₁₁₎- 위치에 흡착될 경우, 반응식 (1)과는 달리 기존의 결정구조에서 벗어난 구조를 지닌 쌍정과 같은 결합을 유도하는 위치로 작용하게 된다. 궁극적으로 질소 첨가량에 따라 합성된 결정상의 표면조직이 변화되는데, 이러한 변화는 질소 첨가시 형성되는 라디칼들의 상대적인 변화 정도에 의존한다. 즉, 질소 첨가량이 0.15% 이하에서는 HCN, CN 라디칼 형성이 미비하고 hydrocarbon 형성이 우세하여, 다이아몬드 고유의 결정면을 보여주지만, 질소 첨가량이 0.5% 이상에서는 고유의 결정면이 사라지고 나노 크기의 다이아몬드 결정으로 합성되는데, 이러한 이유는 HCN과 CN 라디칼의 급격한 증가로 반응식 (1)보다는 (2)가 우세하게 작용하고 이에 의해 쌍정과 같은 핵생성이 현저하기 때문으로 생각된다. 또한 심지어 수소가 첨가되지 않은 경우에서도 세기가 감소하지만 화살표로 표시한 바와 같이(그림 7) 여전히 hydrocarbon의 존재는 다이아몬드 합성 가능성을 보여준다.

3-2. SiCN 결정상 합성

그림 8은 질소 첨가량과 기판온도에 따라 합성된 결과에 대한 표면조직의 모식도를 보여준다. 앞에서 서술하였듯이

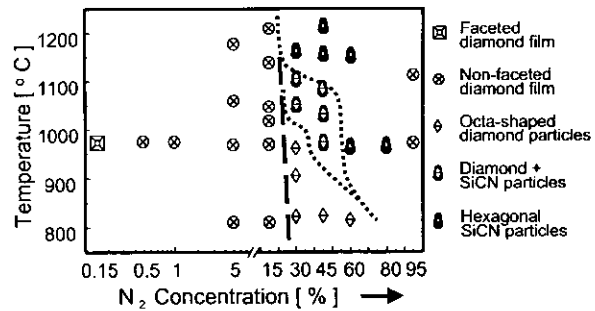


Fig. 8. Diagram showing the surface morphology of the crystallites produced as a function of different growth temperatures and nitrogen concentrations.

0.15%까지는 (100) 성장면이 보이는 다이아몬드 막으로 합성되며, 0.5%~15% 질소 첨가의 경우에는 막 형태로 합성되는데 막의 표면조직은 고유의 성장면이 없이 나타난다. 특히 5%와 15%의 경우에는 기판온도를 800°C에서 1200°C까지 승온하여도 막 표면에 뚜렷한 다이아몬드 결정면을 보여주지는 못했다. 그러나 30%~60%의 구간에서는 낮은 기판온도에서는 정팔면체 모양의 독립된 다이아몬드 결정이 합성되며, 일정 기판온도 구간에서 다이아몬드 결정과 육방정 결정상이 공존하는 영역이 존재하였다. 또한 질소 첨가량에 따라 다소 차이를 보이지만, 대략 1000°C 이상으로 기판온도가 높아지면 육방정 결정상만이 관찰되었다.

그림 9(a), (b)는 각각 질소 첨가량이 30%와 80%일 때 합성된 결정상의 표면조직을 보여주며, 그림 9(c)는 각각의 AES 결과를 보여준다. {111} 성장면으로 이루어진 결정의 경우 카본만 관찰된다. 그러나 80% 질소 첨가시에는 Si, C 그리고 N에 대한 피크들이 관찰되는 것으로 알 수 있듯이, 합성된 결정상은 육방정 SiCN 화합물임을 확인할 수 있었다.

반응조 안에 유입되는 혼합가스는 CH₄, H₂ 그리고 N₂로 인위적인 실리콘 첨가는 없었다. 육방정 결정상내 실리콘 존재는 실리콘 기판으로부터 바깥쪽으로 확산된 실리콘 원자들이 반응에 참여한 것으로 생각된다. Chen 등은¹⁷⁾ 실리콘 기판을 이용하여 기판온도가 1000°C~1200°C일 때, 육방정 SiCN 결정상이 합성된 결과를 보고한 바 있다. 이 경우 결정상에 존재하는 실리콘에 대한 원인을 1) 합성하는 동안 실리콘의 고상 실리콘의 상호산화, 2) 실리콘의 증발과 재증착 발생 그리고 3) 기판으로부터 나온 실리콘이 화학적 반응에 참여하여 결정상으로 합성된 것으로 설명하고 있다. 그러나 질소 첨가량이 15% 이하나 메탄과 질소만으로 이루어진 경우에는 기판온도가 1000°C~1200°C 일지라도 육방정 결정상이 관찰되지 않는데, 이러한 이유는 15% 이하에서는 이차 핵생성과 같이 핵생성이 우세하여 실리콘 기판이 다이아몬드로 덮혀 실리콘이 바깥쪽으로 확산이 억제되기 때문으로 생각된다. 또한 그림 8에서 보였듯이, 30~60% 질소 첨가시 일정온도구간에서 다이아몬드

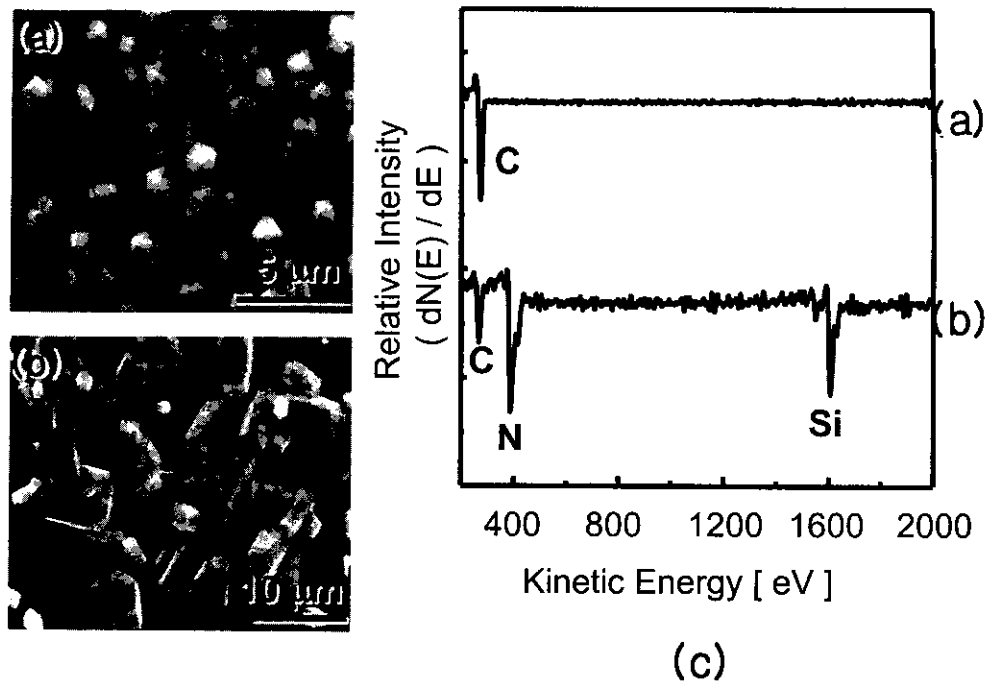


Fig. 9. Surface morphologies of the sample synthesized at around 970°C with different N₂ addition (a) 30%, ([CH₄]:[H₂]:[N₂]=5:90:5) (b) 80% ([CH₄]:[H₂]:[N₂]=5:90:5), and (c) the Auger electron spectra obtained from the (a) and (b), respectively.

결정과 SiCN 결정상이 공존하지만, 그 이상의 온도에서 다이아몬드 결정상은 관찰되지 않았다. 즉, 이 조건에서는 기판에서 확산된 실리콘양의 현저한 증가가 경쟁적으로 SiCN 성장을 유도하기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

질소 첨가량에 따라, 심지어 수소가 없이 메탄과 질소만의 경우에서도 다이아몬드 합성이 가능함을 보여주었다. 합성된 막의 표면조직과 결정성은 질소가 증가됨에 따라 나뉘짐을 확인하였다. 또한 질소 첨가량이 30%~80%인 경우에는 기판온도에 따라 정팔면체 모양의 다이아몬드 결정과 육방정 SiCN 결정상을 관찰하였다. 이러한 원인은 질소 첨가에 따라 플라즈마 가스 화학조성이 변화되고 (111) 성장면에서 쌍정과 같은 결합 형성이 심화되기 때문으로 생각되었다. 또한 성장속도는 질소량의 증가에 따라 감소하였다. 합성된 막의 XRD와 AES 분석을 통해 확인하였듯이 다이아몬드 합성조건에서 질소를 첨가함으로써 기대되었던 C₃N₄ 합성은 질소 함유량이 거의 없는 것으로 보아 어려웠지만, 30%~80% 질소 첨가시에는 실리콘 기판으로부터 확산되어진 실리콘 영향에 의해 육방정 SiCN 결정상을 합성할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 과기부 추천연구원 과제의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. E.C. Franklin, J. Am. Chem. Soc. **44**, 486 (1992).
2. J. Mort, M.A. machonkin and K. Okumura, Appl. Phys. Lett. **59**, 3148 (1991).
3. E. Boettger, A. Bluhm, X. Jiang, L. Schäfer and C. -P. Klages, J. Appl. Phys. **77**, 6332 (1995).
4. S. Bohr, R. Haubner and B. Lux, Appl. Phys. Lett. **68**, 1075 (1996).
5. W. Müller-Sebert, E. Wö' rner, F. Fuchs, C. Wild and P. Koidl, Appl. Phys. Lett. **68**, 759 (1996).
6. S. Jin and T.D. Moustakas, Appl. Phys. Lett. **65**, 403 (1994).
7. R. Locher, C. Wild, N. Herres, D. Behr and P. Koidl, Appl. Phys. Lett. **65**, 34 (1994).
8. G.Z. Cao, J.J. Schermer, W.J.P. van Enckevort, W. A.L.M. Elst, L.J. Giling, J. Appl. Phys. **79**, 1357 (1996).
9. H. Chatei, J. Bougdira, M. R my, P. Alnot, C. Bruch, J.K. Kréger, Diam. Relat. Mater. **6**, 107 (1997).
10. C.A. Wolden, C.E. Draper, Z. Sitar, J.T. Prater, Diam. Relat. Mater. **7**, 1178 (1998).
11. A. Badzian and T. Badzian, Appl. Phys. Lett. **62**, 3432 (1993).
12. B.V. Deryagin and D.V. Fedoseev, Surface Coat. Technol. **38**, 232 (1989).
13. P.V. Huong, Diam. Relat. Mater. **1**, 33 (1991).
14. G.Z. Cao, J.J. Schermer, W.J.P. van Enckevort, W. A.L.M. Elst, and L.J. Giling, J. Appl. Phys. **79**, 1357 (1996).

15. A.R. Lang, in Properties and Growth of Diamond, **EMIS Datareviews Series No. 9**, Ed. Gordon Davies, INSPEC, London, UK, p.112-115 (1994).
16. R.S. Tsang, C.A. Rego, P.W. May, M.N.R. Ashfold, K.N. Rosser, *Dia. Relat. Mater.* **6**, 247 (1997).
17. L.C. Chen, D.M. Bhusari, C.Y. Yang, K.H. Chen, T. J. Chuang, M.C. Lin, C.K. Chen, Y.F. Huang, *Thin Solid Films* **303**, 66 (1997).