

MWPECVD法에 의한 Diamond合成에 있어서 水素流量과 메탄濃도의 영향

최종규* 박승태* 박상현* 구효근* 박재철**

*경남대학교 전기공학과, **영진전문대학 전자과

A Study on the effect of hydrogen flow rate and CH₄ concentration
in deposition of the diamond thin films by MWPECVD

J. K. Cho*, S. T. Park*, S. H. Park*, H. K. Geun*, and J. C. Park**

*Dept. of Elec. Eng. Kyung-nam Univ.

**Dept. of Electronics Yeung-Jin Junior College.

ABSTRACT—Study on the effect of hydrogen flow rate and CH₄ concentration in deposition of the diamond thin films by MWPECVD diamond thin films were deposited on Si substrate from CH₄-H₂-O₂ system by MWPE CVD, and identified by SEM, XRD and Raman spectroscopy. The flow rate of hydrogen didn't affect the surface morphology and crystallinity of diamond thin films, but did slightly affect growth rate. When the concentration of oxygen was fixed at 40%, the growth rate and crystallinity of diamond thin films were gradually improved according to increase of concentration of CH₄, but growth rate of the thin films showed peak at 7% and the crystallinity showed peak at 6%.

1. 서론

탄화수소를 방전에 의해 여기, 해리 및 이온화시켜 생성된 플라즈마로부터 탄소를 석출시키는 방법이 플라즈마CVD법에 의한 탄소석출이다. 플라즈마CVD법에서는 기상 중에서 전자충돌에 의해 생성된 래디칼과 이온이 플라즈마 중 또는 플라즈마 외부에 설치된 기판 위에 축적되어 박막이 형성된다. Spityn등¹⁾은 플라즈마 중에 생성되는 수소 원자가 다이아몬드와 동시에 석출되는 흑연과 반응하여 흑연을 탄화수소로 제거하여 흑연의 석출을 억제되고, 다이아몬드만이 석출된다는 수소첨가의 효과를 제안하였다. 탄소 원으로서 합산소유기화합물을 이용하면 다이아몬드의 성장속도가 증가한다는 사실이 확인되었고, 합산소유기화합물의 열분해에서 생성되는 산소가스가 비다이아몬드상 탄소의 제거에 이용된다고 생각하게 되었다. C. F. Chen등²⁾은 마이크로파 플라즈마CVD법에 의한 다이아몬드박막 형성에 있어서 메탄가스의 농도, 수소유량, 반응시간, 마이크로파출력의 영향을 조사하였고, Y. Sato 등³⁻⁴⁾은 마이크로파 플라즈마CVD법에 의한 CH₄-H₂-H₂O계로부터 다이아몬드합성 연구에서 H₂O의 첨가효과, 메탄의농도 효과, 기판온도의 효과, 유량의 효과에 관하여 조사하였다.

본 연구에서는 마이크로파 플라즈마CVD법⁵⁾으로 메탄, 수소, 산소의 혼합가스로부터 실리콘기판 위에 다이아몬드박막을 성장시킬 때 다이아몬드박막의 표면형태, 결정성 및 성장율에 미치는 수소유량의 효과와 메탄농도의 효과를 규명하기 위하여 수소유량과 메탄농도를 변화시키면서 각각의 수소유량과 메탄농도에 따라 성장된 다이아몬드박막의 성장율, 결정성, 비다이아몬드상 탄소성분을 분석하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용한 2.45GHz, 1.5KW 마이크로파 플라즈마CVD장치의 개략도는 Fig.1과 같다. 석영반응관의 직경은 50mm, 길이는 400mm이며, 반응관내부에 있는 기판지지대의 상부는 25mm Si₃N₄봉이며, 하부는 25mm의 구리봉 또는 스텐레스 스틸봉으로 되어있고, 그 내부에 냉각수가 순환하게 되어있다. 반응관에 유입

되는 각종 가스의 유량은 MFC(Ueshima, 5850TR)로 조절하였고, 반응관내의 압력은 디지털 진공계(Okano, VA2076)로 측정하였다. 실험에 사용된 기판으로는 실리콘웨이퍼(100)면을 사용하였고, 실험기판의 사전처리인 표면연마에는 1um의 다이아몬드 페스트(diamond paste)와 #24의 SiC분말을 사용하였다. 기판은 실리콘웨이퍼(100)면을 18x18mm로 절단한 후 1um의 다이아몬드 페스트로 연마하여 사용하였고, 수소유량에 따른 다이아몬드박막의 의존성조사에서는 기판표면의 연마정도에 따른 효과를 배제하기 위하여 기판지지대 하부를 구리봉으로 대체하고, 상부는 25mm의 Si₃N₄봉을 사용하였으며, 다이아몬드페스트를 사용하는 대신에 실리콘웨이퍼(100)면을 10x10mm로 절단한 후 기판이면에 양면태이프를 붙이고 진동기에 고정시키고, #24의 SiC분말로 기판표면을 연마하여 모든 샘플의 기판표면의 연마정도가 동일하게 하였다. 기판온도는 광고온계(Minolta, TR-630)로 측정하였다. 실리콘기판 위에 성장된 다이아몬드박막의 성장율은 금속현미경 또는 주사형전자현미경(SEM)으로 박막의 단면을 촬영하여 계산하였으며, 다이아몬드박막의 평가는 SEM에 의한 박막표면관찰, X-선 회절법 및 Raman 분광법에 의하여 행하였다.

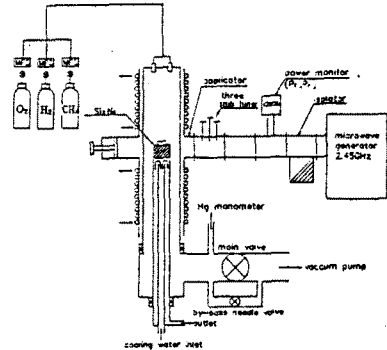


Fig. 1. Schematic diagram of the microwave plasma CVD system.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 수소유량의 효과

기판과 기판표면의 연마시간, 마이크로파전력, 반응압력, 수소유량에 대한 메탄농도, 메탄농도에 대한 산소농도, 반응시간등을 일정하게 유지하고, 수소의 유량을 10~200 sccm까지 변화시켰을 때 수소유량의 첨가 효과에 대해 조사하였다. Fig.2은 수소유량의 변화에 따른 다이아몬드박막의 표면 형태를 나타낸 것이다. 수소유량이 10sccm인 경우 메탄의 유량은 0.3sccm으로 매우 적기 때문에 핵 생성밀도가 낮아 입자상 다이아몬드가 생성되었으며, 대부분 쌍정(twin)20면체를 이루었다. 수소유량이 40sccm인 경우 다이아몬드박막의 grain size가 매우 적게 나타났으나, 수소유량

이 60sccm 이상에서는 박막의 표면형태는 비슷하였다. Fig. 2의 (f)와 (h)는 수소유량이 150 sccm 과 200sccm일 때 성장된 다이아몬드박막 즉 (c)와 (g)박막의 단면을 촬영한 것으로 수소유량이 증가함에 따라 다이아몬드박막의 성장률이 증가함을 알 수 있다.

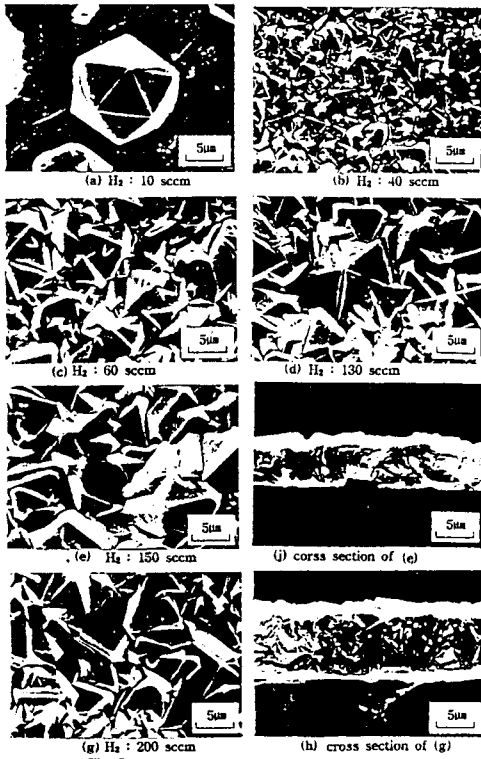


Fig. 2. SEM photographs of the diamond films, which show the influence of hydrogen flow rate.

Fig. 3은 수소유량 변화에 따른 다이아몬드박막의 Raman spectra를 나타낸 것이다. 다이아몬드박막내에 함유된 비다이아몬드상 탄소성분의 함유량은 수소유량에 따라 약간의 차이는 있으나 대략적으로 비슷한 경향을 나타내었다. Fig. 4는 Raman spectra로부터 계산된 다이아몬드피크와 비다이아몬드상 탄소피크의 비 (I_D/I_G)와 기판온도(T_s)를 수소유량에 따라 표시한 것이다. 기판온도(T_s)변화의 경향과 I_D/I_G 값의 변화와 수소유량의 변화에 기인된 직접적인 결과라기 보다는 기판온도 변화에 따른 효과라 볼 수 있다. Fig. 5은 수소유량의 변화에 따른 다이아몬드박막의 성장율을 나타낸 것이다. 수소유량이 증가함에 따라 성장율은 점점 감소하다가 수소유량이 130sccm 이상에서는 성장율이 다시 증가하였다. 수소유량이 100sccm보다 적은 영역에서는 수소유량이 증가함에 따라 반응관내의 수소와 메탄 및 산소분자의 양이 증가하지만 산소분자의 해리에 의한 원자상 수소의 증가로 인하여 비다이아몬드상 탄소성분의 예칭작용이 증가되어 성장율이 감소하고, 수소유량이 130sccm보다 큰 영역에서는 산소분자의 증가에 따른 예칭작용 보다는 메탄분자의 증가에 따른 탄소원의 활성종 증가가 현저하기 때문에 성장율이 증가하는 것으로 생각된다. 따라서 수소에 대한 메탄농도와 메탄에 대한 산소농도를 일정하게 고정하고 수소의 유량을 20~200sccm으로 변화시킬 때, 각 유량에 대응되는 다이아몬드 박막의 표면형태, Raman spectra 및 박막성장율을 조사하여 본 결과, 마이크로파 플라즈마CVD법으로 실리콘기판 위에 $CH_4-H_2-O_2$ 계로 부터 다이아몬드박막을 성장시키는 경우, 수소의 유량은 성장된 다이아몬드박막의 특성에는 영향을 미치지 않지만 다이아몬드박막의 성장율에는 영향을 미치며, 수소의 유량이 130sccm 이상의 영역에서는 수소유량이 증가함에 따라 성장율이 증가함을 알 수 있다.

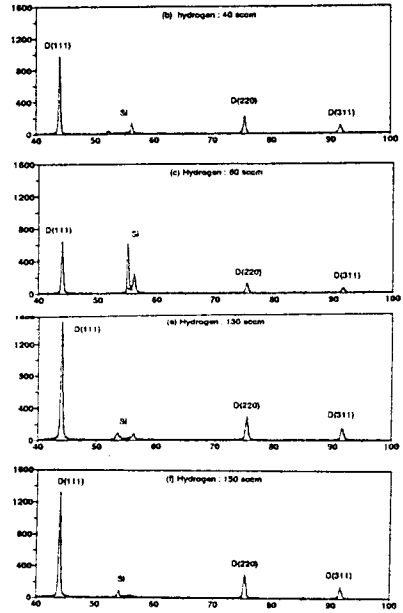


Fig. 3. XRD photographs of the diamond films, which show the influence of hydrogen flow rate.

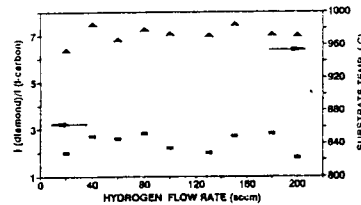


Fig. 4. $I(\text{diamond})/I(\text{non-carbon})$ of the diamond films, and substrate temperature, which show the influence of hydrogen flow rate.

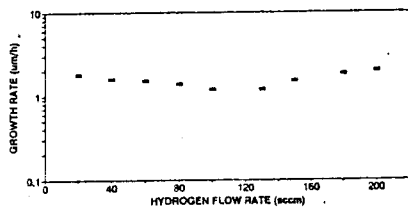


Fig. 5. Growth rate of the diamond films, which show the influence of hydrogen flow rate.

3-2. 메탄농도의 효과

마이크로파 플라즈마CVD법으로 메탄의 농도를 3%정도로 첨가하면(111)면으로 포위된 구형상의 입자가 석출되며, 다이아몬드의 성장율은 약 $1\mu\text{m/h}$ 되는 것으로 알려져 있다. 메탄의 농도가 다이아몬드박막의 특성과 성장율에 어떤 영향을 미치는지 조사하기 위하여 마이크로파전력 800W, 반응관압력 80torr, 수소유량 80sccm, 수소유량에 대한 메탄농도 3~10%, 메탄농도에 대한 산소농도비율 40%로 하고 반응시간을 5시간으로 고정하였다. Fig. 6은 메탄농도가 3%, 5%, 7%일 때 얻어진 실리콘기판과 경면 실리콘기판 위에 성장된 다이아몬드박막과 경면 실리콘기판 위에 성장된 다이아몬드입자들의 SEM사진이다. 메탄농도가 3%, 5%, 7%일 때 다이아몬드박막의 grain size가 증가 되었으며 7%에서는 5%에 비하여 (100)면이 나타났다. 경면기판 위에 성장된 다이아

본드입자들은 메탄농도가 3%보다는 5%에서 매우 크게 성장하였으며 7%에서는 5%보다도 성장율이 작아졌고, 입자의 결정면에 2차 성장이 일어나고 있으며 플라즈마에 노출된 기판 일부에는 기판이 에칭되는 부분이 발생되었다. Fig.7는 메탄농도가 3%, 5%, 6%, 7%, 일 때 성장된 다이아몬드 박막의 XRD선도를 나타낸 것이다. 메탄농도에 관계없이 D(111), D(220), D(311)면의 피크들이 나타났으며, 각 격자면의 감도비는 천연다이아몬드가 $I_{111}:I_{220}:I_{311}=100:25:16$ 인데 비하여 성장된 다이아몬드 박막에서는 농도에 관계없이 대략적으로 $I_{111}:I_{220}:I_{311}=100:20:10$ 로 나타났다. Fig.8은 메탄농도가 3%, 5%, 6%, 7%, 일 때 성장된 다이아몬드박막의 Raman spectra를 나타낸 것이다. 메탄농도가 3%, 5%, 6%로 증가함에 따라 1332cm^{-1} 의 D피크치가 증가되어 다이아몬드의 결정성이 향상되지만 메탄농도가 7%로 증가되었을 때 D피크치는 도리어 감소된다. 일반적으로 메탄농도가 증가되면 다이아몬드의 결정성이 떨어지고 비다이아몬드상 탄소성분이 증가되는데 비하여 메탄농도가 3%, 5%, 6%로 증가함에 따라 결정성이 좋아지는 것은 메탄양에 대하여 40%의 산소를 첨가하였기 때문에 산소분자가 플라즈마에 의하여 원자상 산소로 분해되고, 원자상산소는 수소분자와 반응하여 수산화(OH)와 원자상 수소를 발생시키고 수산화(OH)는 수소분자와 반응하여 물(H_2O)과 원자상수소를 발생시키게 되므로 반응관내에 원자상 수소가 증가하게 되어 비다이아몬드상 탄소성분을 에칭 시키기 때문이라 생각할 수 있고, 메탄농도 7%에서는 다이아몬드 박막의 결정성이 나빠지는 것으로 보아 메탄농도 7%에서는 메탄농도에 대한 산소농도 40%가 적당하지 않기 때문이라고 생각된다. Fig.9은 메탄농도에 따른 다이아몬드입자와 박막의 성장율을 표시한 것이다. 메탄의 농도가 증가함에 따라 입자와 박막의 성장율이 증가하지만 메탄농도를 과대하게 하면 성장율은 도리어 감소함을 알 수 있고, 입자의 경우 메탄농도가 5%일 때 $7.6\mu\text{m}/\text{hr}$ 의 최대성장율을 나타내주었고, 박막에서는 메탄농도가 7%일 때 $3.2\mu\text{m}/\text{hr}$ 의 최대성장율을 나타내었다. Raman spectra분석에서 흑연상 탄소성분이 가장 적게 함유되고 결정성이 가장 좋은 메탄농도 6%인 다이아몬드박막의 성장율은 $2.8\mu\text{m}/\text{hr}$ 로 나타났다. 따라서 다이아몬드질이 가장 좋은 조건과 박막의 성장율이 가장 좋은 조건은 일치하지 않으며, 목적에 따라 메탄의 농도를 적당히 조절하여야 함을 알 수 있었다.

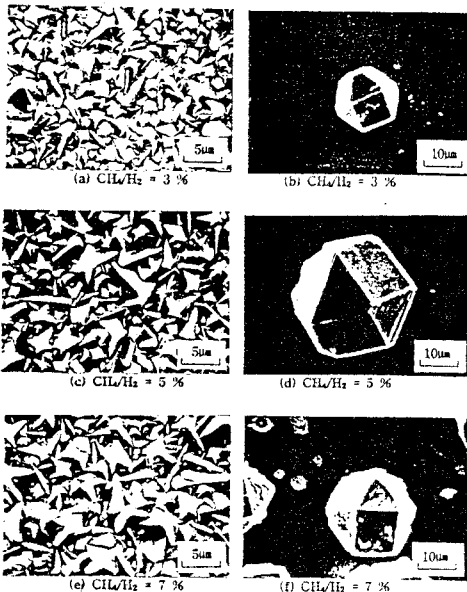


Fig. 6. SEM photographs of the diamond films, which show the influence of CH_4/H_2 concentration.

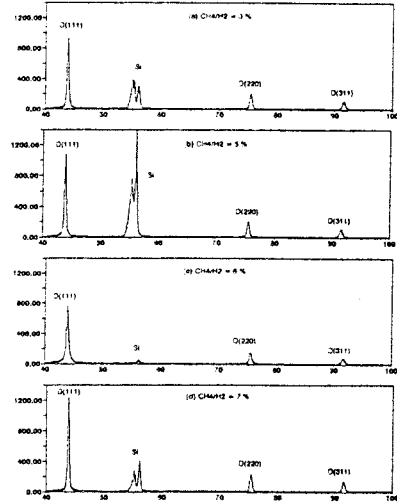


Fig. 7. patterns of the diamond films, which show the influence of CH_4/H_2 concentration

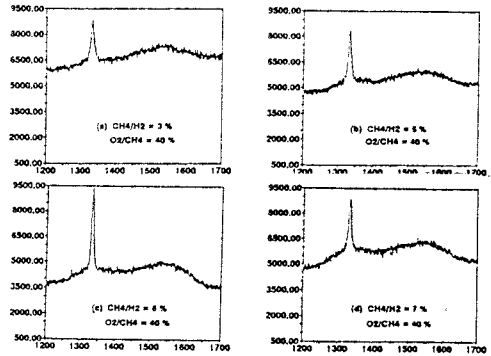


Fig. 8. Raman spectra of the diamond films, which show the influence of CH_4/H_2 concentration.

4. 결 론

실리콘기판 위에 성장된 다이아몬드박막의 표면형태, 결정성, 비다이아몬드상 탄소성분, 성장율을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 수소유량은 성장된 다이아몬드 박막의 표면형태와 결정성 및 비다이아몬드상 탄소성분의 양에는 영향을 미치지 않으나, 다이아몬드 박막의 성장율에는 약간의 영향을 미치며, 수소유량이 100sccm 이하에서는 수소유량이 증가함에 따라 성장율이 감소하고 수소유량이 100sccm 이상에서는 수소 유량이 증가함에 따라 성장율도 증가하였다.

(2) 메탄농도에 대한 산소농도를 40%로 할 때, 수소유량에 대한 메탄 농도가 6%이하에서는 메탄농도가 증가함에 따라 다이아몬드 박막의 결정성과 성장율이 증가되었고, 7%이상에서는 감소하였다.

* 참고 문헌

- 1) B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov and B. V. Derjaguin J. Cryst. Grown 52 219 (1981)
- 2) C.F. Chen, Y. C. Huang and S. Hosomi, 金屬表面技術, Vol.39, No. 8, 16, (1988)
- 3) Y. Saito, K.Sato, H.Tanaka, K.Fujita and S. Matuda, J.Mat.sci., Vol.23, 842 (1988)
- 4) S. Matsumoto, Y.Sato, M. Tsutsumi and N. Setcak, "Growth of diamond particles from methane hydrogen gas", J. of Material Sci., Vol. 1 pp. 3106~3112 (1982)
- 5) M.Kamo, Y.Sato, S.Matsumoto and N.Setaka, J. Crystal Grown 62 (1983) 642