

마이크로파 플라즈마 화학기상성장법에 의해 (110)면으로 배향된
다이아몬드막의 합성

Synthesis of (110) Oriented Diamond Films by Microwave Plasma
Enhanced Chemical Vapor Deposition

박재철, 박상현*

Jae-Chul Park, *Sang-Hyun Park

영진전문대학 전자과, 경남대학교 전기공학과*

Dept. of Electronics Yeungjin Junior College

* Dept. of Electrical Eng., Kyungnam University

Abstract

As methane concentration was varied, the textures of diamond films deposited on Si(100) substrate could be observed by XRD, SEM and Raman spectroscopy.

As a result, O₂ plasma etching has been useful to observe microscopic structure of diamond films by SEM. The cross section of diamond films deposited on Si(100) substrate with 4% concentration of methane to hydrogen was a polycrystal like a pillar. The diamond crystal like a pillar has been oriented to (110) surface and the high quality diamond with FWHM of Raman spectra being 3.8 cm⁻¹ has been grown. As time goes by deposition time, the preferred orientation increases.

1. 서론

최근 기상합성법에 의한 다이아몬드 박막의 성장기술에는 열 필라멘트CVD법, 직류 플라즈마 CVD법, 고주파 플라즈마CVD법, 마이크로파 플라즈마CVD법, 산소 아세틸렌토치법, 플라즈마제트법 등 여러가지 방법이 개발되어 있다. 다이아몬드에 대한 연구는 이 물질이 가지는 물리적, 화학적 및 기계적 성질의 제특성 때문에 보다 활발히 진행되어 왔다.^{1,2,3)}

많은 응용부분 중 다이아몬드 소자 부분에서는 다이아몬드 박막의 에피택셜성장이 필수조건이다. 단결정 다이아몬드막은 천연 다이아몬드 기판 위에서만 성장되기 때문에 호모에피택셜 다이아몬드(homoepitaxial diamond)성장은 전자소자를 만드는데 이용될 수 있으나, 다이아몬드 기판의 크기와 가격 때문에 IC제조에 있어서 이용이 어렵다. 오늘날 마이크로 일렉트로닉스의 기본물질인 실리콘은 흔하며, 가격이 싸고, 대면적 기판으로 제공될 수 있기 때문에 실리콘기판 위에 질 좋은 헤테로에피택셜 다이아몬드 박막을 성장시킬 수 있다면, 대면적 헤테로에피택셜 다이아몬드막을 이용한 다이아몬드 전자소자에 대한 전망이 매우 밝을 것이다.^{4,5)}

본 연구에서는 실리콘기판 위에 헤테로에피택셜 다이아몬드막을 성장시키기 위해서 침상다이아몬드의 성장에 관한 연구^{6,7)}를 기초로 하여, 특정방향 (110)면으로 배향된 다이아몬드막을 성장시키고, 그 특성을 주사형 전자현미경(SEM), X-선 회절장치 및 마이크로 Raman분광기로 조사하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

실험에 사용한 마이크로파 플라즈마CVD장치의 개략도는 그림 1과 같다. 마이크로파의 주

파수는 2.45 GHz이며, 전원의 용량은 1.5 kW이다. 석영반응관의 직경은 50 mm이고, 길이는 400 mm이다. 기판지지대의 상부는 직경 20mm의 Al_2O_3 봉으로 되어 있고, 하부는 직경 25mm의 동봉이며, 동봉 내부에는 냉각수가 순환되게 되어 있다. 원료가스로는 메탄과 수소를 사용하였으며, 반응관에 유입되는 가스의 유량은 MFC로 조절하였다. 반응관 압력은 바이패스 니들밸브로 조절하였고, 디지털진공계와 수은 마노메타로 측정하였다.

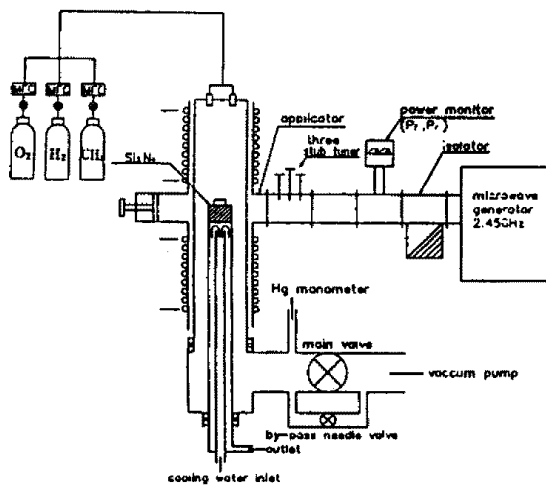


Fig 1. Schematic diagram of the experimental equipment.

기판은 실리콘웨이프(100)면을 10×10 mm로 절단하여, $1/4 \mu m$ 의 다이아몬드 페스트로 경면을 연마한 후, 증류수 및 아세톤으로 초음파세척하여 사용하였다. 기판온도는 보조가열장치를 별도로 설치하지 않고, 마이크로파에 의한 유전 및 유도가열과 플라즈마에 의해서만 가열되었고, 광온계로 측정하였다.

실험조건으로 마이크로파 전력을 500 W, 반응관 압력은 40 torr 및 수소유량을 100 sccm으로 고정하였다. 메탄농도는 0.5%, 1.0%, 2.0%, 3.0%, 4.0% 및 5.0%로 변화시켰으며, 기판온도는 $950 \sim 1000$ °C로 유지하였고, 반응시간은 8~48시간으로 변화시켰다. 성장된 다이아몬드막의 결정 입계를 관찰하기 위하여 마이크로파 전력 200 W, 반응관 압력 15 torr 및 산소유량 10 sccm의 조건으로 발생된 산소 플라즈마로 10~30분간에 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 마이크로파 전력을 500 W, 반응관 압력을 40 torr, 수소유량을 10 sccm으로 고정하고 수소에 대한 메탄농도를 변화시켰을 때, $0.25 \mu m$ 다이아몬드 페스트로 연마한 실리콘(100)기판 위에 10시간 성장된 막의 표면 형태를 SEM으로 관찰한 것이다. 그림 2에서 메탄농도가 1% 이하에서 성장된 막은 (111)면이 발달된 전형적인 다이아몬드 다결정 박막의 형태를 나타내었으나, 3~4%로 메탄농도가 증가함에 따라 박막표면은 정사각형의 (100)면이 발달되었다. 메탄농도가 더욱 증가된 5%에서 성장된 박막표면은 완만하고 미립자가 뭉쳐져서 만들어진 구형입자들이 축적된 막으로 보였다.

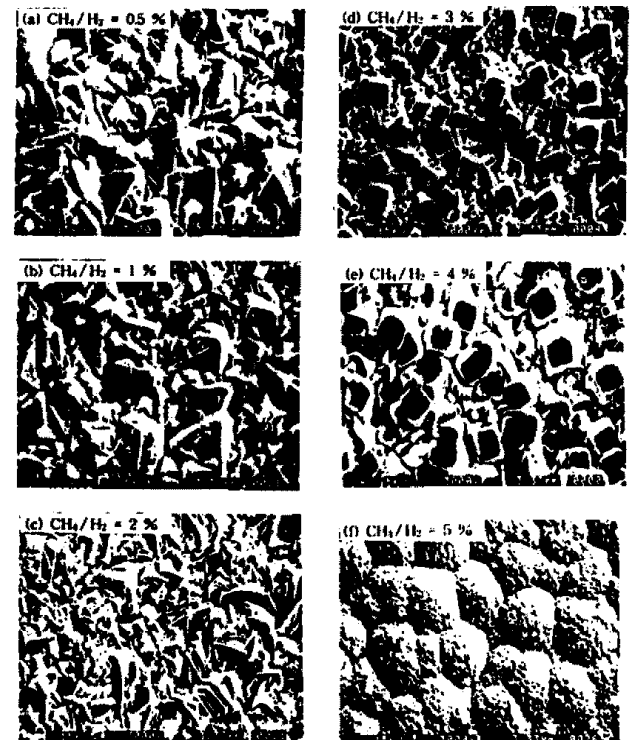


Fig. 2 SEM photographs of diamond films deposited on silicon substrate under different methane concentration.

그림 3은 그림 2의 샘플을 X-선 회절분석을 한 결과이다. 메탄농도에 관계없이 모든 막에서 D(111), D(220), D(311)면의 피크가 나타났으며, 55° 부근에 나타난 피크는 기판으로 사용된 실리콘의 피크라 생각된다. 메탄농도가 1%이하에서 성장된 다이아몬드막의 X-선 회절도는 천연 다이아몬드의 X-선 회절도와 비슷하지만, 메탄농

도가 2%와 3%에서 성장된 다이아몬드막에서는 다이아몬드 입자들이 (110)면으로 배향되었음을 나타내고 있다.

메탄농도가 4%에서 성장된 다이아몬드막에서는 메탄농도가 3%인 경우보다 (110)면의 배향 정도가 적게 나타났다. 또한 메탄농도가 5%에서 성장된 막에서도 다이아몬드의 피크가 나타난 것은 메탄농도가 고농도 영역에서 성장된 비정질상 탄소막 내부에는 미립자형태의 다이아몬드 입자가 들어 있음을 의미한다

그림 4는 그림 2의 다이아몬드막의 표면을 Raman분광 분석한 결과이다. 메탄농도를 달리 하였을 때 성장된 다이아몬드막의 Raman스펙트럼인 그림 4에서 메탄농도가 5%인 막을 제외하고는 1332cm^{-1} 또는 1333cm^{-1} 에 다이아몬드 피크가 명확하게 나타났다. 메탄농도가 0.5%인 막에서는 비다이아몬드상 탄소 성분이 매우 적게 검출되었으나, 메탄농도가 1%이상인 막에서는 비다이아몬드상 탄소 성분이 검출되었다. 이것은 일반적인 기상합성 다이아몬드 박막에서는 메탄농도가 증가함에 따라 비다이아몬드상 탄소 성분이 증가하는 것이라는 결과와 일치하였다.

그러나, 그림 4에서는 이러한 일반적인 경향과는 달리 메탄농도가 1%에서 성장된 막보다도, 메탄농도가 높은 4%에서 성장된 막에서는 비다이아몬드상 탄소 성분이 적게 생성되는 것으로 나타났다. 이것은 성장시간과 박막 성장율의 차이 때문에 생긴 막두께의 차이로 생각할 수 있다. 즉 메탄농도가 고농도인 경우, 초기성장에서는 비다이아몬드상 탄소 성분의 성장이 다이아몬드 성분보다 우세하지만, 성장시간이 경과함에 따라 비다이아몬드상 탄소 성분보다 다이아몬드 성분이 빨리 성장되기 때문이라 생각된다.

그림 5는 Raman스펙트럼의 반가폭을 측정 한 결과이다. 에칭전의 Raman스펙트럼의 반가폭은 5cm^{-1} 였으나, 에칭 후 Raman스펙트럼의 반가폭이 3.8cm^{-1} 로 감소하였다. 이는 산소 플라즈마 에칭에 의하여 매우 질이 좋은 다이아몬드막을 얻을 수 있음을 의미한다.

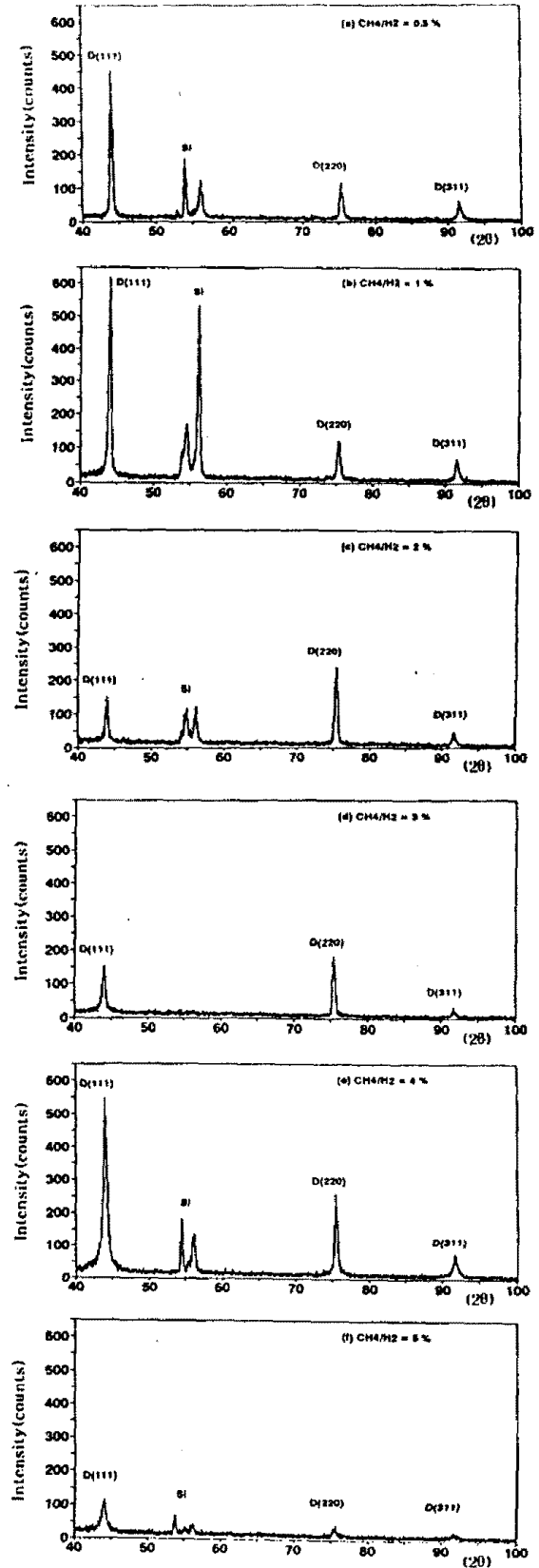


Fig. 3 XRD patterns of diamond films deposited on silicon substrate under different methane concentration.

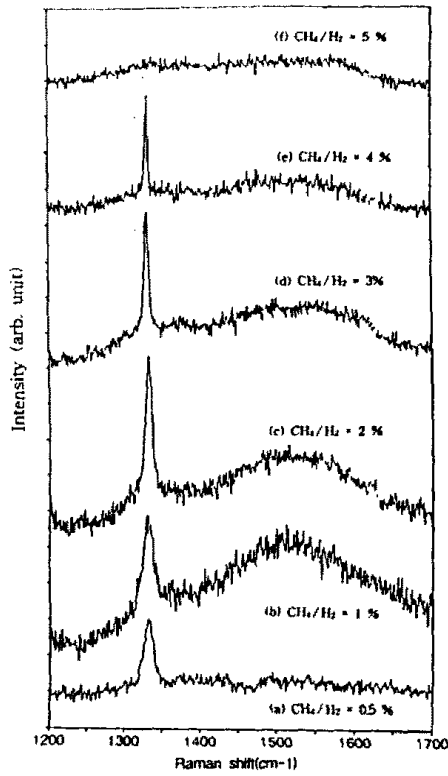


Fig. 4 Raman spectra of diamond films deposited on silicon substrate under different methane concentration.

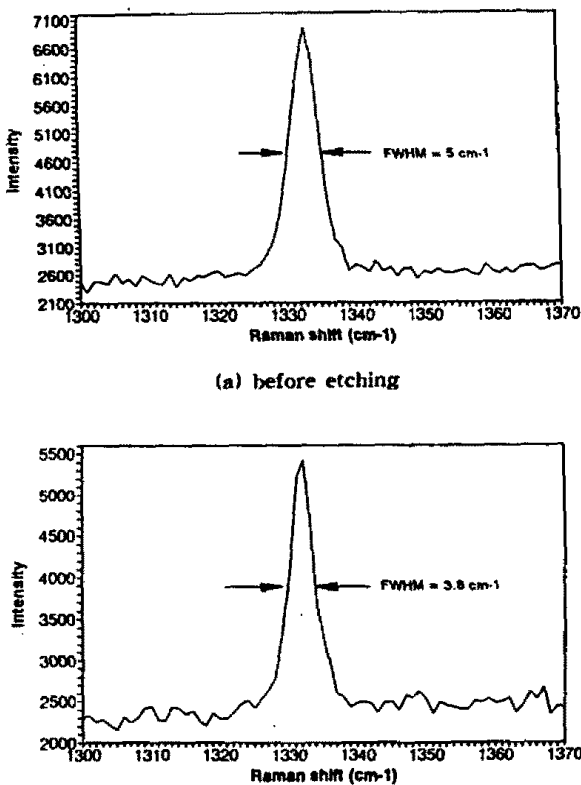


Fig. 5 The FWHM of Raman spectra of diamond films deposited for 48 hours on non-mirror polishing silicon substrate at $CH_4 / H_2 = 4\%$.

4. 결론

메탄농도에 따라 실리콘(100)기판 위에 성장되는 다이아몬드막의 조직을 산소 플라즈마로 에칭하여 결정입계를 관찰하고, X-선 회절장치 및 Raman분광기로 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 산소 플라즈마에칭법은 기상합성된 다이아몬드막의 미세구조를 관찰하는데 매우 유용한 방법이 될 수 있다.
- (2) 수소에 대한 메탄농도를 4%로 하여 실리콘(100) 기판 위에 성장시킨 다이아몬드막은 주상의 다결정 다이아몬드이었다.
- (3) 성장된 주상 다이아몬드 결정은 (110)면으로 배향되어 있고, Raman스펙트럼의 반가폭이 3.8cm^{-1} 인 질이 매우 좋은 다이아몬드이었다.
- (4) 성장시간이 경과함에 따라 배향성이 증가하였다.

참고문헌

- 1) 賴高信雄, 다이아몬드 薄膜技術, 綜合技術 센터-, pp.1-20, (1988)
- 2) 賴高信雄, 人造다이아몬드技術 핸드북, 사이언스푸름, pp.11-15, (1989)
- 3) 犬塚直夫, 다이아몬드薄膜, 共立出版, pp.1-45, (1990)
- 4) 賴高信雄, 다이아몬드 薄膜技術, 綜合技術 센터-, pp.246-253, (1988)
- 5) 賴高信雄, 人造다이아몬드技術 핸드북, 사이언스푸름, pp.292-296, (1989)
- 6) C. Hata, M. Kamo and Y. Sato, 1st Int. Conf. New Diamond Science and Technology, pp.2~13, (1988)
- 7) Y. Sato, C. Hata and M. Kamo. 1st Int. Conf. New Diamond Science and Technology, pp.1~15, (1988)