

MPCVD에 의한 다이아몬드 박막의 결정구조 해석

Crystal Structure Analysis of the Diamond Films Grown by MPCVD

원종각*, 김종성*, 홍근조**, 권상직**

(Jongkak Won*, Jongsung Kim*, Kunjo Hong**, Sangjik Kwon**)

Abstract

The diamond thin films are deposited on silicon using MPCVD(Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition) method at various deposition microwave power and time. Diamond is deposited with 100 sccm H₂ and 2 sccm CH₄ by MPCVD. The crystallinity of diamond thin films were increased with increase of microwave power. The growth rate of diamond thin films were increased with increase of time.

Key words : MPCVD(Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition), Thin films(박막), Raman(라만)

1. 서론

지금까지 다이아몬드가 가지고 있는 고유 성질 때문에 산업적 응용분야에서 많은 관심을 가져왔다. 최근에는 CVD방법에 의한 다이아몬드 박막 형성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 다이아몬드는 넓은 band gap, 높은 파괴 전장, 높은 열전도도, radiation hardness 등을 가지고 있어¹⁾, 절삭공구의 코팅, 우주선창, 고출력 전자제품의 heat sink등 사용영역이 점차 늘어나고 있다^{2), 3)}.

다이아몬드 박막을 성장시키기 위한 기술로는, DC plasma 또는 RF plasma를 이용한 화학증착법, hot filament 화학증착법(HFCVD), microwave plasma 화학증착법(MPCVD) 및 electron cyclotron resonance plasma 화학증착법(ECR CVD) 등이 있다⁴⁾.

이 중에서 microwave plasma를 이용한 MPCVD 방법은 보다 낮은 증착 온도에서 양질의 다이아몬드 박막을 형성할 뿐만 아니라, 다른 CVD 장비와 비교하여, 제조 방법이 간단하고 반응기 안에서 전극이 없어 그로 인한 오염문제가 없어, 다이아몬드 박막 제조에 많이 응용되고 있다. 본 연구에서는 CH₄와 H₂ gas를 사용하여 MPCVD법으로 다이아몬드 박막을 형성하였고, 전처리 공정, microwave power 및 증착 시간을 공정변수로 하여 박막 구조 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 MPCVD 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 반응기에 주입된 기체들이 microwave에 의해 plasma 상태로 활성화되어 기판 위에서 화학적 반응을 통하여 박막을 형성하게 된다⁵⁾.

본 실험에서는 Si 기판(1cm*1cm)을 TCE, 아세톤, 메탄올, 에탄올 순으로 각각 20분씩 세척한 후 건조하여 사용하였다. 에탄올과 적정량의 다이아몬드 powder를 혼합한 용액이 든 비이커에 준비된 실리콘 기판을 넣고 초음파(ultrasonic) 용기에서 약 1시간동안 seeding 작업을 하였다. N₂ gas로 건조시킨

* : 경원대학교 화학공학과
(경기도 성남시 수정구 복정동 산65, 전화 : 0342-750-5361, Fax : 0342-750-5363, E-mail : jskim@mail.kyungwon.ac.kr)

** : 경원대학교 전기전자공학부

후 광학현미경으로 부착된 다이아몬드 seed를 확인하였다

메탄의 양을 2sccm, 수소의 양을 100sccm으로, 메탄의 비율을 2%로 하고 reactor 내부의 압력을 30torr로 고정하였다. Microwave power를 300W, 500W, 700W, 900W로 각각 변화시키면서 증착시간을 2시간, 5시간으로 하여 다이아몬드 박막을 제조하였다. 그리고 microwave power를 700W로 고정한 다음 증착시간을 2시간, 3시간, 4시간, 5시간으로 하여 실험을 하였다. 전자현미경(SEM) 사진에 의해 다이아몬드 박막표면 구조 관찰 및 증착율을 구하였고 Raman Spectroscopy 분석을 통해 증착된 결정의 구조를 관찰하였다.

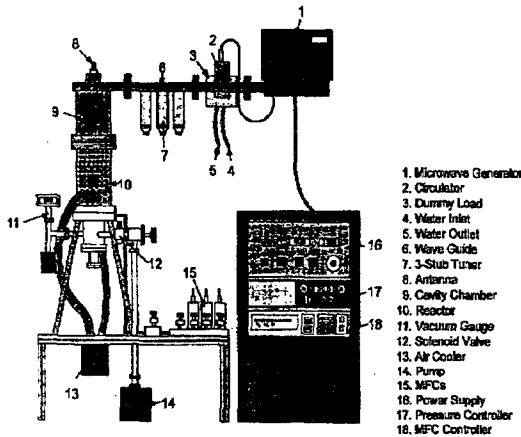


그림 1. External tuning 방식의 MPCVD 시스템의 구성도

Fig. 1. The diagram of the MPCVD system

3. 결과 및 고찰

그림 2는 5시간 동안 증착된 다이아몬드 박막 표면의 전자현미경(SEM) 사진이다. 300W의 microwave power에서 성장된 박막은 octahedron 형태의 결정 성장이 이루어졌지만, 700W 이상의 microwave power에서 성장된 박막은 다이아몬드 결정구조인 cube 형태의 결정 성장이 이루어짐을 확인할 수 있다. 또한 power가 높아질수록 다이아몬드의 grain 크기가 증가하여 조밀해짐을 알 수 있다.

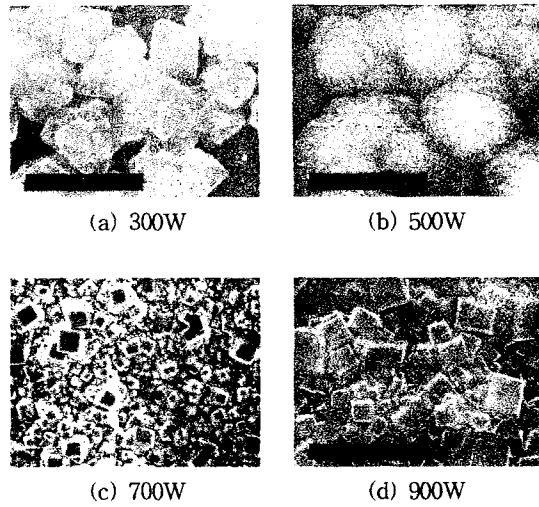


그림 2. 5시간 동안 증착된 다이아몬드 박막 표면의 전자현미경 사진

Fig. 2. SEM micrographs of diamond films grown at 5hrs

그림 3은 microwave power를 700W로 고정한 후 시간을 다르게 하여 증착된 다이아몬드 박막 표면의 사진이다.

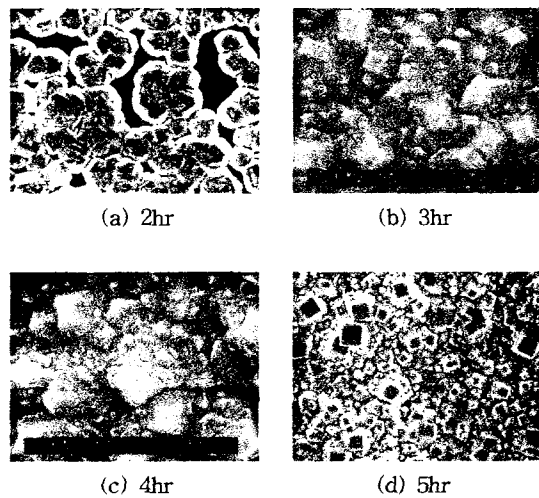


그림 3. Microwave Power 700W에서 다이아몬드가 증착된 표면의 전자현미경 사진

Fig. 3. SEM micrographs of diamond films grown of microwave power 700W

2시간은 cube-octahedron 형태의 결정 성장이 이루어졌고, 5시간에서는 cube 형태의 결정 성장이 이루어짐을 알 수 있다. 시간이 증가할수록 다이아몬드의 grain 크기가 증가하여 조밀해짐을 알 수 있다. 3시간, 4시간은 cube 형태로 가는 과정으로 볼 수 있다

그림 4는 Microwave Power에 따른 다이아몬드 증착율의 변화를 보여준다. 박막의 단면높이를 SEM 사진으로 측정하여 박막의 평균 증착율을 산출하였다. 그림에서와 같이 power의 증가에 따라 증착율이 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 power 증가로 인한 기판의 온도 상승으로 다이아몬드 성장표면의 dangling bond와 결합하고 있는 수소가 더 많이 활성화되어 결국 증착을 위한 빈자리가 많아졌고, plasma의 밀도가 높아져 메탄을 보다 더 많이 분해하여 탄화수소를 만들게 되어 증착에 참여하는 반응이 많아졌다고 사료된다.

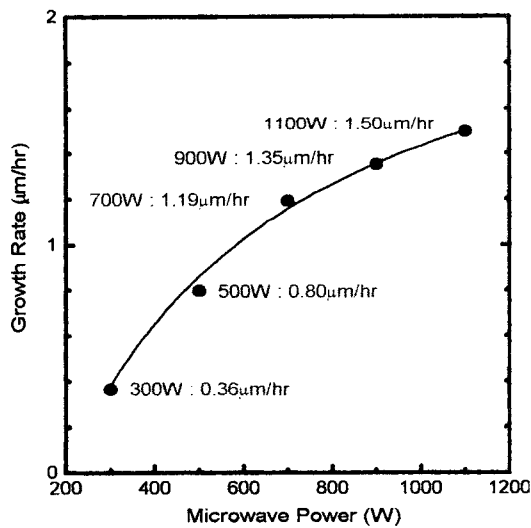
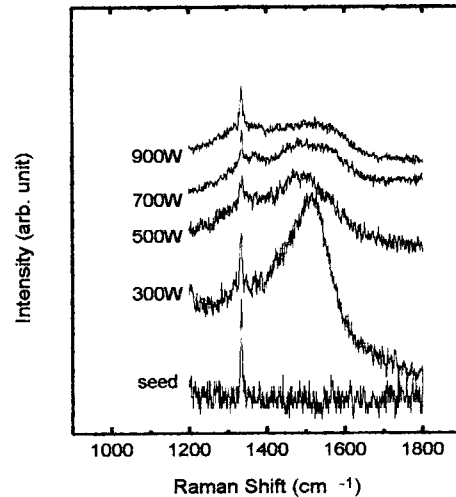


그림 4. Microwave Power에 따른 다이아몬드 증착율의 변화

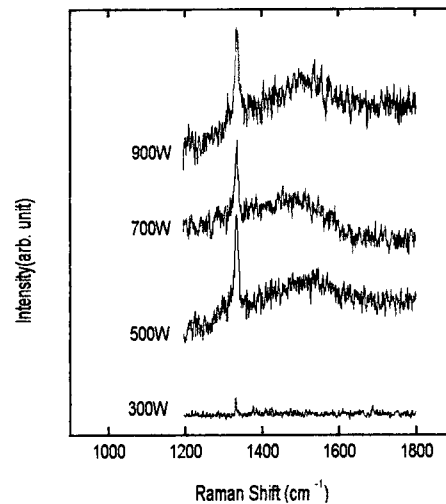
Fig. 4. The growth rate of diamond film as a function of microwave power

그림 5는 microwave power 따른 다이아몬드 박막의 Raman Spectrum의 변화를 보여준다. seed로 사용된 다이아몬드 powder와 비교할 때 낮은 power에서 증착된 다이아몬드 박막의 경우 1332cm^{-1} 에서 나타나는 다이아몬드 peak 이외에 1500cm^{-1} 근처에 비정질 탄소나 흑연상에 의한

broad peak를 볼 수 있다. 그러나 power가 증가할수록 비정질 탄소나 흑연상에 의한 broad peak가 많이 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 높은 power에 의해 plasma의 밀도가 증가하게 되어 그만큼 비정질 탄소나 흑연을 식각 할 수 있는 수소 gas를 더 많이 해리시켰기 때문이다.



(a) 5hr



(b) 2hr

그림 5. microwave power에 따른 다이아몬드 박막의 raman spectroscopy

Fig. 5. Raman spectroscopy of diamond films with various microwave power

따라서 보다 순수한 다이아몬드 박막을 제조하기
것이 좋다는 것을 확인 할 수 있다. 또한 2시간 보
단 5시간 증착한 다이아몬드 박막이 더 안정한
peak가 나온 것을 알 수 있다. 이것은 5시간 동안
증착된 표면은 빈공간 없이 조밀하여 일정한 표면
을 형성하였다는 것을 추측할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 external tuning 방식의 MPCVD
장비를 이용하여 다이아몬드 박막을 형성시키고 그
구조를 분석하였다. Microwave power를 바꾸어가
며 다이아몬드를 증착시킨 결과 낮은 power에서는
octahedron 구조의 다이아몬드가 형성되었으며, 높
은 power에서는 다이아몬드 결정 구조인 cube 구조
의 다이아몬드가 형성됨을 알 수 있었다. 또한 증착
시간이 증가할수록 결정이 성장되어 조밀해짐을 확
인할 수 있었다. 또한 Raman spectroscopy로 여러
microwave power에서 형성된 다이아몬드의 quality
를 분석한 결과, 높은 power에서 순수한 다이아몬
드에 가까운 다이아몬드 박막이 형성됨을 볼 수 있
었다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 경원대학교 학술 연구비의
지원을 받아 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) M. Hocking, V. Vasantasree and P. Sidky,
Longman Scientific & Technical, London
pp.161, 1989
- 2) NEWS ITEMS in int. J. of Refractory Metals
and Hard Materials, 1993, 1994, 12, pp.379
- 3) J. E. Butler and H. windischman, MRS
Bulletin, pp.23, 1998
- 4) Diamond and Diamond-like Films and
Cootings. ed. R.I Clansing. L.L. Horton. J.C.
Angus and P. Koidl. Plenum Press. New
York 1991
- 5) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N.
Setaka, J. Crystal Growth, 62, pp.642, 1983