

## 방사선 검출기용 다이아몬드 막의 합성

### Synthesis of Diamond films for Radiation Detector

박상현\*, 김정달\*, 박재윤\*, 김경환\*, 구효근\*\*, 이덕철\*\*\*  
(S.H. Park, J.D. Kim, J.Y. Park, K.H. Kim, H.G. Koo & D.C. Lee)

**Abstract** - Synthetic diamond films have been deposited on the silicon(100)surface and molybdenum substrates using an microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (MWPECVD) method. The effects of deposition time, surface morphology, X-ray diffraction pattern, infrared transmittance and Raman Scattering have been studied. The diamond film deposited on Mo substrate for 100 hours at 40 torr, H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> gas system have been shown 1μm/h of growth rate and good crystallization.

**Key Words** : diamond film, radiation detector, MWPECVD, Raman scattering, FT-IR/FT-Raman,

#### 1. 서 론

다이아몬드가 아닌 기판 위에 기상합성법으로 다이아몬드 박막을 성장시키는 것은 다이아몬드만이 가지는 여러 가지의 매력적인 성질 때문에 최근 많은 연구자들이 다이아몬드 막의 응용에 관하여 많은 연구를 하고 있고, 다이아몬드 디바이스에 관한 대부분의 연구는 광학 및 핵방사선 검출기와 선량계에 집중되어왔다.

넓은 에너지밴드, 높은 유전강도, 낮은 유전상수, 방사선 경도, 높은 캐리어 이동도와 포화속도, 화학적 불활성, 낮은 원자번호 등과 같은 다이아몬드의 여러 가지 성질들의 조합은 여러 가지 방사선 검출의 응용에 대한 매력적인 후보가 되게한다. 다이아몬드막은 α 입자, 전자, 파이온(pion) 등과 같은 이온방사선, UV, X-선, γ-선 등과 같이 5.5[eV]보다 더 큰 에너지를 갖는 전자기적 방사선, 또는 다른 높은 에너지 입자들의 검출에 사용될 수 있다. 다이아몬드의 높은 포화캐리어속도(>10<sup>7</sup>[cm/s])와 이동도(1600~2200[cm<sup>2</sup>/V·s])로 인하여 다이아몬드의 방사선 검출기는 빠른 속도와 높은 계수율로 동작이 가능하고, 냉각시켜야만하는 Ge검출기에 비하여 높은 온도에서의 동작이 가능하며, 다이아몬드의 낮은 원자번호는 열화의 확률이 낮기 때문에 선량계에 대하여 바람직스럽지만, 다이아몬드 막의 작은 단면적은 X-선과 γ-선과 같은 침투하는 방사선에 대하여 감도가 낮다는 것을 암시한다. 또한 전자 에너지 밴드 갭과 같이 전자-홀 쌍을 발생시키기 위하여 요구되는 평균 에너지는 실리콘과 게르마늄으로 만들어진 종래의 검출기보다도 확실히 더 크다. 결과적으로 발생된 최소 이온화 입자 신호의 평균은 동등한 두께의 실리콘에 비교했을 때, 다이아몬드인 경우 2 order 이상 더 적다. 이런 결점에도 불구하고, 다이아몬드 검출기 구조는 간단하고, 방사선에 강하고, 만들기 쉬우며, 가시광선에는 무관하며, 빠른 속도로서 동작이 가능하다.<sup>1)</sup>

M-I-M구조의 방사선 검출기에 사용되는 다이아몬드막의

두께는 전하수집 효율을 증가시키기 위하여 100μm이상이 필요하게 된다.

본 연구에서는 마이크로파 플라즈마CVD법으로 방사선 검출기에 사용하기 위한 두꺼운 다이아몬드막을 성장시키고, 성장된 다이아몬드 막의 특성을 X-선 회절장치, 주사형 전자현미경, Raman 분광기 등으로 조사하였다.

#### 2. 실험 장치 및 방법

실험에 사용한 2.45[GHz], 1.5[KW] 마이크로파 플라즈마 CVD장치의 개략도는 그림 1과 같다. 석영반응관의 직경은 50[mm]이고, 길이는 400[mm]이며, 반응관 내부에 있는 기판지지대의 상부는 직경 25[mm]의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>봉 하부는 직경 25[mm]의 구리봉으로 되어있고, 그 내부에 냉각수가 순환하게 되어있다. 반응관에 유입되는 각종 가스의 유량은 MFC (mass flow controller, Ueshima 5850 TR)로 조절 하였고, 반응관내의 압력은 디지털진공계(digital vacuum gauge, Okano, VA 2076)로 측정하였다. 실험에서 사용한 수소의 순도는 5N이고, 메탄의 순도는 3N이며, 산소의 순도는 5N이었다.

수소-메탄-산소의 혼합가스로부터 다이아몬드 막을 성장시킬 때 사용한 기판으로는 실리콘(100)면 웨이퍼를 15×15[mm]로, Mo판(두께:2mm)을 12×12[mm]로 절단한 후 1[μm]의 다이아몬드 페스트로 연마하고, 증류수 및 아세톤으로 초음파 세척하여 사용하였고, 기판온도는 광고온계(spot thermometer, TR-630)로 측정하였다.

실리콘기판 위에 성장된 다이아몬드막의 표면은 주사형 전자현미경(scanning electron microscope, Topcon, ABT-32)으로, 결정성은 X-선회절장치(X-ray diffractometer, Philips, X'PERT)와 Raman분광기(Raman Spectrophotometer, SPEX-1640), 광투과율은 FT-IR/FT-Raman

Spectrophotometer(Bruker, IFS120/FRA106A)로 측정하였다.

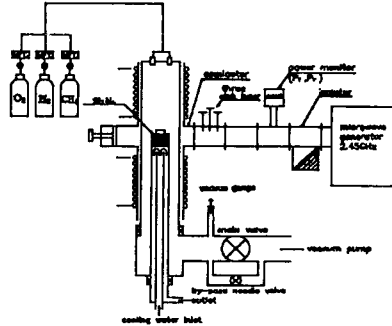


그림 1. 실험장치의 개략도

### 3. 실험결과 및 고찰

두께가 100[ $\mu\text{m}$ ]이상인 다이아몬드 후막을 성장시키기 위한 기초단계로서 실리콘웨이퍼 (100)면을 기판으로 하고, 결정성이 좋은 다이아몬드가 성장될 수 있도록  $\text{H}_2\text{-CH}_4$ 를 원료가스로 하고, 수소의 유량은 100[scm] 메탄의 유량은 0.3[scm]으로 하고, 반응관압력을 40[torr]로 유지하고, 마이크로파 전력을 1000[W]로 인가하여, 기판의 온도를 약 800~820[ $^{\circ}\text{C}$ ]로 유지하면서 24시간 성장시킨 다이아몬드 막과 100시간 성장시킨 다이아몬드 막의 표면형태를 그림 2에 나타내었다.

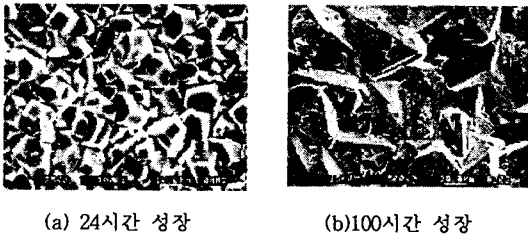


그림 2 Si기판 위에 성장된 다이아몬드 막의 표면형태

24시간 성장된 다이아몬드 막은 15×15[mm]인 실리콘 기판 위에 균일하게 성장되었고, 비정질 탄소성분이 매우 적게 보이며, (100) 또는 (110)면이 발달되어 있는 전형적인 다이아몬드 막의 형태를 나타내었다. 또한 막의 표면색깔은 회색이지만 실리콘 기판으로부터 박리시키면 희백색의 박막임을 알 수 있었다. 100시간 성장된 다이아몬드막은 24시간 성장된 막에 비하여 균일성이 많이 떨어졌으며, 막의 표면은 (111)면이 매우 발달하였고, growth step이 많이 보이며, 단결정의 결정입계는 긴 변이 약 100[ $\mu\text{m}$ ] 이상이 된다는 것을 알 수 있다.

그림 3은 100시간 성장된 다이아몬드 막으로서 실리콘 기판으로부터 떨어진 막의 단면을 비스듬하게 두고 관찰한 사진이다. 막의 표면은 매우 거칠게 보이며, 막의 두께는 약 53~60[ $\mu\text{m}$ ]이며, 성장률은 0.53~0.60[ $\mu\text{m/hr}$ ]가 되는 것으로 평가된다. 실험에 사용하는 마이크로파 플라즈마CVD장치의

일반적인 다이아몬드 막의 성장률이 약 1[ $\mu\text{m/hr}$ ]인 것에 비하여 매우 낮게 나타난 것은 수소에 대한 메탄의 농도가 0.3%로 매우 낮기 때문인 것으로 생각된다.

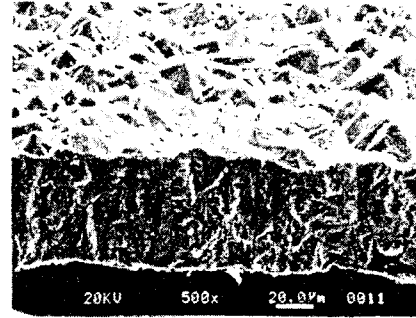


그림 3 100시간 성장된 다이아몬드 막의 단면사진

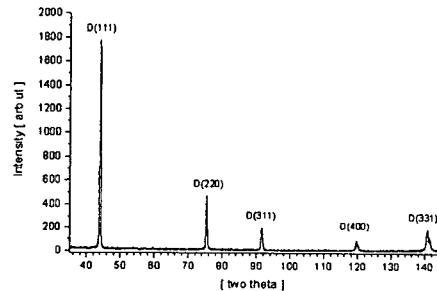


그림 4 Si기판 위에 성장된 막의 X-선 회절도

그림 4는 실리콘 기판 위에 24시간 성장된 다이아몬드 막의 결정성을 XRD로 측정된 X-선 회절도이며, 천연다이아몬드의 격자면간격의 감도비가. 2.060 : 1.261 : 1.075 : 0.8916 : 0.8182[ $\text{\AA}$ ] = 100 : 25 : 16 : 8 : 16[%]인데 비하여 성장된 다이아몬드 막에서는 2.0654 : 1.2627 : 1.0795 : 0.8943 : 0.8201[ $\text{\AA}$ ] = 100 : 27.3 : 9.1 : 4.0 : 9.1[%]로 계산 되었으며, 이는 그림 2의 다이아몬드 막의 표면형태와 일치하는 것이다. 43.91도의 D(111) 피크의 반가폭( $2\theta$ )은 0.309도로 매우 적게 나타났다.

Si기판 위에 24시간동안 성장된 다이아몬드 막내에 혼재하는 흑연, 미립상 흑연, 카루빈, 비정질 탄소성분 등 다이아몬드 이외의 성분을 알아보기 위하여 Raman 스펙트럼을 조사하였으며, 그 결과는 그림 5와 같았다. 천연다이아몬드의 Raman선 위치는 1332.5±0.5[ $\text{cm}^{-1}$ ]인데 비하여 1334.6[ $\text{cm}^{-1}$ ]에 예리한 피크가 나타났다. 일반적으로 Raman 스펙트럼에서 다이아몬드결정이 미결정으로 되면 낮은 파수 쪽으로 Raman선이 이동하고, 다이아몬드결정에 용력이 가하여지고 있으면 높은 파수 쪽으로 Raman선이 이동하는 것으로 알려져 있다. 다이아몬드의 선이 2[ $\text{cm}^{-1}$ ]나 높은 쪽으로 이동한 것은 성장초기에는 떨어져있던 단결정들이 성장시간이 경과함에 따라 점점 성장되고, 이웃하는 단결정과 마주치게 되어 c-축으로만 성장이 용이하게 되므로, 성장시간이 경과함에 따라 단결정에 발생되는 용력도 증가하게 되고, 다이아몬드의 라만선은 높은 쪽으로 이동하게 되는 것으로 생각할

수 있다.  $1530[\text{cm}^{-1}]$  부근의 완만하고 미약한 피크는 비정질 탄소 또는 DLC(diamond-like carbon)에 의한 피크로 평가되며, 베이스라인이 올라가는 것은 측정기기의 예열에 문제가 있는 것으로 생각된다.

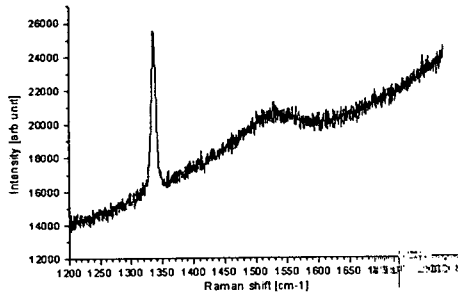


그림 5 Si기판 위에 24시간 성장된 다이아몬드 막의 Raman spectrum

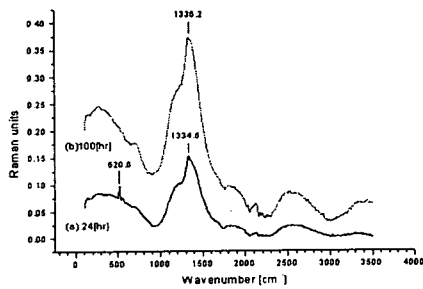


그림 6 실리콘 기판 위에 성장된 FT-Raman spectra

그림 6은 Nd YAG Laser의  $15798.0235[\text{cm}^{-1}]$ 인 선을 이용하고, Ge검출기를 사용하는 BRUKER사의 FRA 106A FT-Raman Microscope로 다이아몬드 막의 표면을 측정하는 것이다. (a)는 Si기판 위에 24시간 성장된 다이아몬드 막의 스펙트럼으로서  $520.0[\text{cm}^{-1}]$ 에 기판인 Si피크,  $1334.5[\text{cm}^{-1}]$ 에 정방형 다이아몬드 피크가 나타나있다. 동일한 시료를 Ar 레이저의  $488[\text{nm}]$ 의 선을 이용하는 마이크로 Raman이 아닌 일반적인 Raman 분광기로 측정한 Raman 스펙트럼인 그림 5에 비하여, FT-Micro Raman을 사용한 측정에서는 더욱 분해능이 좋은 피크가 나타날 것으로 예측되었지만, 완만한 피크가 나타나므로 다이아몬드, 흑연, 카루빈 등 탄소(carbon)계통의 물질을 분석하는 데에는 FT-Raman Microscope가 적당하지 못한 것으로 판단된다. (b)는 100시간 성장시킨 다이아몬드 막 즉 그림 3의 다이아몬드 막의 표면을 측정한 Raman 스펙트럼이다.  $1336.2[\text{cm}^{-1}]$ 에 다이아몬드 피크가 (a)에 비하여 약 3배의 감도를 나타내고 있으나,  $1.7[\text{cm}^{-1}]$ 가 파수가 많은 쪽으로 이동(blue shift)하였고, 이는 성장시간이 길어짐에 따라 다이아몬드 막내에 응력이 축적된 결과라 생각된다.

그림 7은 실리콘 기판 위에서 100시간 성장시킨 다이아몬드 막 즉 그림 3의 다이아몬드 막의 적외선 투과율을 FT-IR로 측정한 것이다.

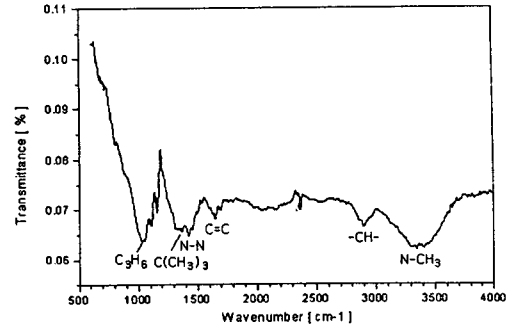


그림 7 실리콘 기판 위에서 100시간 성장된 다이아몬드막의 FT-IR 스펙트럼

$1028.9[\text{cm}^{-1}]$ 에 시크로프로판의 흡수,  $1157.8, 1105.8[\text{cm}^{-1}]$ 에 C-H면내변각 및 벤젠핵치환에 의한 흡수,  $1366.8[\text{cm}^{-1}]$ 에  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 에 의한 흡수,  $1424[\text{cm}^{-1}]$ 에 N-N=O에 의한 흡수,  $2042.2[\text{cm}^{-1}]$ 에 CN에 의한 흡수,  $2516.5[\text{cm}^{-1}]$ 에 =NH에 의한 흡수,  $2897.8[\text{cm}^{-1}]$ 에 -CH-에 의한 흡수,  $3344.0[\text{cm}^{-1}]$ 에 N-CH<sub>3</sub>, 또는 N-H에 의한 흡수피크가 있는 것으로 보인다.

다이아몬드 막에서  $7.5\sim 12[\mu\text{m}]$ 영역에서의 흡수가 존재하고, 또한 질소의 흡수가 존재하므로 실리콘 기판 위에 성장된 다이아몬드 막은 Type Ib의 다이아몬드인 것을 알 수 있다.

다이아몬드 막의 성장률을 증가시키기 위하여 메탄의 농도를 증가시키고, 기판온도를 올리는 방안으로 수소유량을 감소시켰으며, 메탄농도가 증가 함에 따른 다이아몬드 막내의 비다이아몬드상 탄소성분의 성장을 억제시키고, 다이아몬드의 성장률이 증가될 수 있도록, 산소를 원료가스에 첨가하였다.

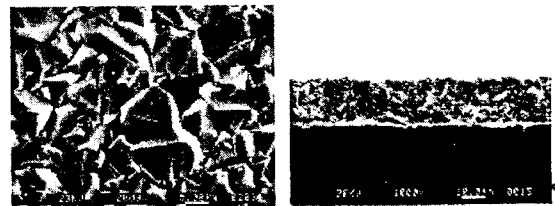


그림 8  $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-O}_2$ 로부터 실리콘 기판 위에서 24시간 성장된 다이아몬드 막의 표면형태와 단면의 사진

그림 8은  $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-O}_2$ 를 원료가스로 하고, 수소의 유량은  $60[\text{sccm}]$ , 메탄의 유량은  $0.6[\text{sccm}]$ , 산소의 유량을  $0.3[\text{sccm}]$ 으로 하고, 반응관압력을  $40[\text{torr}]$ 로 유지하고, 마이크로파 전력을  $800[\text{W}]$ 로 인가하여, 기판의 온도를 약  $960\sim 980[^\circ\text{C}]$ 로 유지하면서, 연마된 실리콘(100) 기판 위에서 24시간 성장시킨 다이아몬드 막의 표면형태와 실리콘 기판으로부터 일어난 다이아몬드막의 단면을 나타낸 사진이다. 산소를 첨가하지 않고, 수소에 대한 메탄의 농도를  $0.3[\%]$ 로 합성한 그림2의(a)와는 달리 메탄의 농도가  $1[\%]$ 인데도 (111)면이 많이 나타났다. 그림 8의 단면으로부터 측정된 막의 두께는

15.6~17.8[ $\mu\text{m}$ ]이며, 성장률은 0.65~0.74[ $\mu\text{m/hr}$ ]로 산소를 첨가하지 않은 그림 2의 성장률 0.53~0.60[ $\mu\text{m/hr}$ ]보다 약간 증가하였다.

그림 9는  $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-O}_2$ 로부터 실리콘 기판 위에 24시간 성장된 다이아몬드 막의 X-선 회절도를 나타낸 것이다.

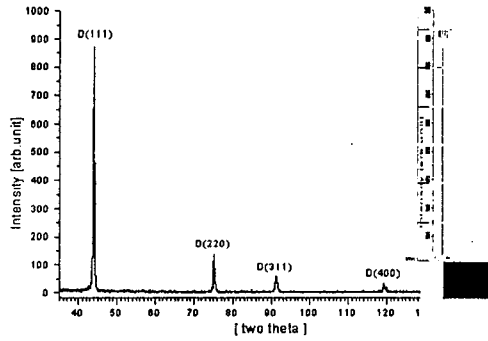


그림 9  $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-O}_2$ 로부터 실리콘 기판 위에 24시간 성장된 다이아몬드 막의 X-선 회절도

100시간 성장시킨 다이아몬드 막의 표면형태를 그림 2에 나타내었다. Si기판 위에 다이아몬드 막을 장시간 성장시키는 경우 성장시간이 약 50시간 이상 경과되는 경우, Si기판 또는 성장되던 다이아몬드 막이 깨어지는 사고가 자주 발생되었다. 원인은 명확하지 않지만 다이아몬드의 막이 어느정도 이상으로 증가되면 다이아몬드와 실리콘의 열팽창계수의 차이로 인하여 응력이 발생하며, 다이아몬드와 실리콘의 계면에 틈이 생기게 되고, 틈사이로 반응성 플라즈마가 침투하여 실리콘기판을 에칭하고, 두께가 얇아진 실리콘기판과 다이아몬드 막은 응력을 이기지 못하여 파괴되는 것으로 생각된다.

다이아몬드 막의 두께를 100[ $\mu\text{m}$ ] 이상으로 성장시키기 위하여, 단원자 금속이고 용점이 높으며, 다이아몬드가 잘 성장되는 Mo를 기판으로 하였으며, 팽창계수의 차이에 의한 응력이 발생하여도 휘어지지 않도록 몰리브덴 판의 두께를 2[mm]로 하였다.

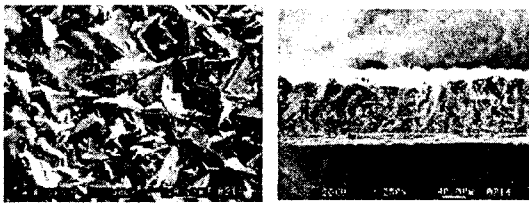


그림 10 Mo기판 위에 100시간 성장된 다이아몬드막의 표면형태와 단면사진

그림 10은 반응파라미터는 그림 8과 동일하게 유지하고, 실리콘 기판 대신에 몰리브덴 기판을 사용하고, 기판의 온도를 약 1050~1060[ $^{\circ}\text{C}$ ]로 유지하면서 100시간동안 성장시킨 다이아몬드 막의 표면형태와 단면을 나타낸 사진이다. Mo기

판 위에 성장된 다이아몬드 막은 기판과의 부착력이 거의 없어서 쉽게 분리되었다. 다이아몬드 막의 두께는 약 98~111[ $\mu\text{m}$ ]로 보이며, 성장률은 약 1.0~1.1[ $\mu\text{m/h}$ ]로 실리콘 기판에서의 성장률 0.65~0.74[ $\mu\text{m/hr}$ ]보다 매우 높게 나타났다. 성장률의 증가는 기판의 영향인지, 기판온도에 의한 영향인지 현재로서는 명확하지 않다.

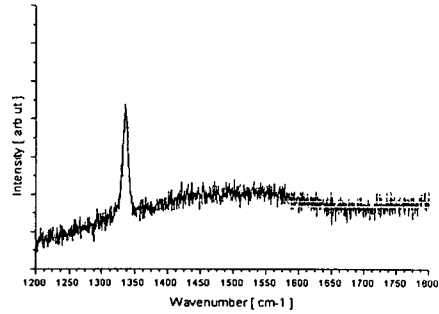


그림 11 Mo기판 위에 100시간 성장된 다이아몬드막 Raman 스펙트럼

그림 11은 Mo기판 위에 100시간동안 성장된 다이아몬드 막의 Raman 스펙트럼을 나타낸 것이다. 1335.8[ $\text{cm}^{-1}$ ]에 다이아몬드의 Raman선이 나타났으며, 1500[ $\text{cm}^{-1}$ ]부근에 미약하고 매우 완만한 피크는 다이아몬드 막 표면에 비정질성분이 조금 있는 것으로 판단되며, 1335.8[ $\text{cm}^{-1}$ ]에 다이아몬드 선이 나타난 것은 실리콘 기판 위에 100시간 성장된 다이아몬드 막의 1336.2[ $\text{cm}^{-1}$ ]에 비하여 0.4[ $\text{cm}^{-1}$ ]가 적게 변위하였다. 따라서 장시간 다이아몬드 막을 성장시키는 경우, 다이아몬드 막내의 잔류응력을 줄이기 위해서는 실리콘 기판 보다는 몰리브덴 기판을 사용하는 것이 좋다고 생각할 수 있다.

#### 4. 결 론

1) 수소 100[sccm], 메탄 0.3[sccm], 반응관압력 40[torr], 마이크로파 전력 1000[W, 기판온도 약 810[ $^{\circ}\text{C}$ ]로 유지하면서 100시간 성장시킨 다이아몬드 막은 적외선 투과율을 측정할 결과 type I b임을 알 수 있었다.

2)  $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-O}_2$ 의 혼합가스를 원료가스로 사용하는 MWPECVD법으로 두꺼운 Mo기판 위에 다이아몬드 막을 100시간 동안 성장시키면, 약 100[ $\mu\text{m}$ ]의 두께를 가진 결정성이 좋은 다이아몬드 막을 성장시킬 수 있었다.

#### [참 고 문 헌]

- [1] Lawrence S. Pan and Don R. Kania, "Diamond : Electric properties and applications", Kluwer Academic, 1995
- [2] Karl E. Spear and John P. Dismukes, "Synthetic Diamond : Emerging CVD Science and Technology", John Wiley & Sons, Inc., pp401~418, 1994