

사이클로헥산을 이용한 다이아몬드 박막제작 연구

한상보*, 박상현, 박재윤, 이승지, 곽태영
 경남대학교 전기공학과

A Study on the Fabrication of Diamond Thin-Film from Cyclo-Hexane Using MW Plasma Process

Sang-Bo Han*, Sang-Hyun Park, Jae-Youn Park, Seoung-Ji Lee, and Tae-Young Kwak
 The Department of Electrical Engineering, Kyungnam University

Abstract - 본 논문은 마이크로웨이브 플라즈마 프로세스에 의하여 사이클로헥산을 이용한 다이아몬드 박막 제작에 관한 산소유량 변화 및 파라메타 변화에 따른 분광분석 결과에 대하여 논하였다. 인가전력을 증가시키에 따라서 수소원자의 H_{α} 및 H_{β} 의 발광강도는 증가되는 반면에 CH(B-X) 발광강도는 일정하였으며, 핵산 유량을 증가시키에 따라 CH(B-X) 라디칼의 발광강도가 증가되고, 산소유량을 증가시키에 따라 CH(B-X) 라디칼이 산소원자와의 결합에 의해 밀도가 감소하여 발광강도가 감소되었다. 그리고, 산소가 공급되지 않은 경우에는 비정질 또는 DLC 성분이 많이 함유된 결정성이 거의 없는 다이아몬드 박막이 성장되었으며, 산소유량을 증가시키에 따라서 결정 표면에 잔존하는 미결합 탄소성분들이 제거되면서 결정성이 향상됨을 알 수 있었다. 본 연구를 통하여 유기용매인 사이클로헥산을 이용하여 다이아몬드 박막이 성장됨을 확인할 수 있었다.

형성시켰다. 압력은 니들(needle) 밸브를 이용하여 석영관으로부터 진공 배기라인으로의 배기량을 조절함으로써 40[Torr]가 일정하게 유지되도록 하였다.

다이아몬드 입자들의 물성을 측정하기 위하여 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscopy)으로 입자들의 형태 및 표면형상을 관찰하였다. 그리고, 514.5[nm] 아르곤 레이저를 이용한 라만분광기(System 2000, Renishaw)로 막의 결정성과 정성분석을 진행하였다.

그리고, 실리콘에 다이아몬드 막을 성장시키기 위해서는 실리콘 표면의 산화층(SiO₂)을 제거해야만 하므로, 다이아몬드 분말을 이용하여 10×10[mm²] 크기의 N형 Si(100) 기판을 초음파 처리하여 표면에 다이아몬드 시드가 성장될 수 있도록 외부적인 처리를 한 후, 메탄을 및 증류수로 깨끗하게 표면 처리하여 실험을 진행하였다.

1. 서 론

다이아몬드는 높은 열전도도, 고경도 및 내마모성, 낮은 마찰계수, 우수한 광투과성, 높은 캐리어 이동도, 높은 절연파괴전압, 화학적 불활성 등 많은 우수한 특성을 가지고 있다. 특히, 다이아몬드는 금지대 폭이 5.5[eV]로서 다른 반도체 재료에 비하여 매우 큰 광대역 밴드갭을 가지고 있으며, 유전율이 약 5.7로 매우 낮아 고속 동작 소자에 요구되는 중요한 특성을 갖추고 있다. 또한, 일반적인 반도체 재료는 전자의 이동도 (Si=1,500)가 정공의 이동도에 비하여 4배~20배 정도 빠르지만, 다이아몬드는 전자와 정공의 이동도가 각각 2,000 및 2,100[cm²/V.s]로서 거의 비슷한 우수한 특성을 가지고 있다.

일본에서는 Ru(루테튬)과 다이아몬드를 조합시켜 400℃ 이상의 고온에서 냉각없이 1,500시간 이상 장시간 동작시켜 열화가 전혀없는 파워 디바이스용 다이오드 정류소자를 개발하였으며, n형 다이아몬드 반도체를 이용하여 결정면 방향의 제약을 극복하여 p-n접합에 의한 235nm 자외선 발광소자 개발을 완료하였다. 따라서, 국내에서도 다이아몬드 반도체를 이용한 독자적인 기술을 확보하기 위한 원천기술개발 및 응용연구들이 필요할 것으로 사료된다.

특히, 플라즈마 화학기상합성법을 이용하여 균일한 p형 나노결정 다이아몬드 박막을 성장시키기 위해서는 플라즈마 발생원, 원료가스의 종류, 도핑가스의 농도, 전자온도, 전자밀도, 유효 화학종의 종류 등 다양한 공정파라메타들에 대한 최적조건을 확립해야만 한다. 최근에는 보론을 도핑하여 p형 반도체를 제작하기 위하여 보론 함유 전극(LaB₆)을 사용하거나 가스상의 B₂H₆, B₂O₆를 사용하는 등 다양한 연구가 진행되고 있다. [1-2]

다이아몬드 막을 성장시키는 방법에는 MW(Microwave) Plasma CVD(Chemical Vapor Deposition)법, RF(Radio Frequency) Plasma CVD, DC-Plasma Jet법, 열필라멘트 CVD (Hot Filament CVD, HFCVD), Milimeter-wave Plasma CVD [3-6] 등 여러 가지가 있으며, 새로운 물질 개발 및 상업화를 위하여 많은 연구개발이 진행되고 있다. 본 연구는 MW Plasma CVD법에 의하여 반도체 다이아몬드를 제작하기 위한 초기 실험결과를 논한 것으로서, 도핑가스의 농도를 손쉽게 제어하기 위하여 사이클로헥산을 다이아몬드 박막 생성용 탄소 공급원으로 사용하였으며, 이때의 인가전력, 사이클로헥산 및 산소유량 변화에 따른 분광분석 결과를 논하였으며, 산소유량 변화에 따른 다이아몬드 박막 제작 및 결정성에 대한 분석결과를 논하였다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

그림 1은 MW Plasma CVD 장치의 개략도를 보인 것으로서, 2.45[GHz] 마이크로파를 도파관을 통해 석영관으로 전달시키고, 임피던스 매칭에 의하여 석영관(직경:50[mm], 높이:400[mm]) 내에 플라즈마를

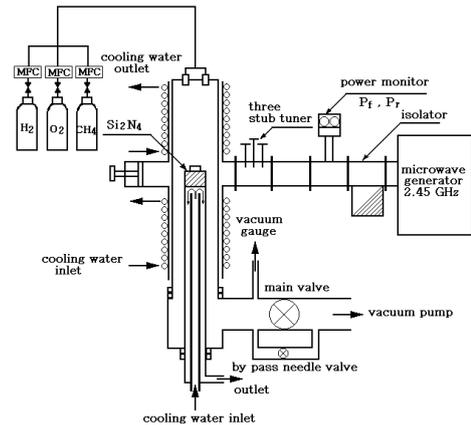


그림 1 MW Plasma CVD 장치의 개략도
 Fig. 1 Schematics of MW Plasma CVD equipments

2.2 분광측정 결과

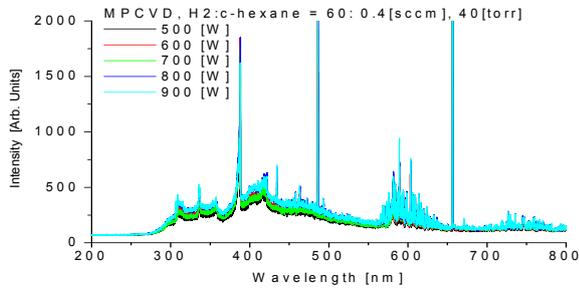
사이클로 헥산을 이용한 MW plasma process에 있어서 플라즈마 공간에 존재하는 라디칼을 조사하기 위하여 분광기(Monochrometer, Spectrapro 2300i, 300g/mm gratings, 500nm blaze) 및 분광기 출력단에 CCD 카메라를 연결하여 분광측정을 실시하였다. 프로세스 진행에 있어서 매우 중요한 파라메타인 인가전력, 핵산농도, 산소농도를 변화시키에 따른 수소원자로부터의 H_{α} (656.4nm), H_{β} (486.3nm) 및 탄화수소계열로부터의 CH(B-X) (388.9nm) 발광강도를 비교·분석하였다.

그림 2(a)는 수소와 핵산의 농도를 일정하게 유지하고 인가전력을 변화시킬 때, 200 ~800[nm] 영역의 발광강도를 보인 것으로서, 그림 3(b)~(g)는 특정 영역을 확대하여 나타낸 것이다. 그림 3(b)에서 전력이 증가할수록 H_{β} 의 피크가 증가됨을 알 수 있다. 하지만, 동일한 전력에서 핵산 및 산소유량이 변화되더라도 H_{β} 의 피크가 일정함을 알 수 있다. 이러한 경향은 H_{α} 피크에 대해서도 동일하게 나타났다.

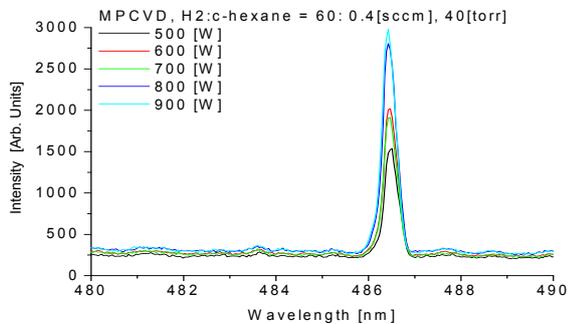
또한, 그림 2(e)인 경우는 전력이 증가하더라도 CH(B-X)의 발광강도는 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 이에 반하여 그림 2(f)~(g)에서는 CH(B-X) 피크가 크게 변화됨을 알 수 있다. 이것은 핵산 유량을 증가시키에 따라 핵산과 전자와의 충돌확률이 증가하여 CH(B-X) 라디칼이 증가됨에 기인하는 것으로 사료되며, 산소유량을 증가시키에 따라 CH(B-X) 라디칼이 산소원자와의 결합에 의해 밀도가 감소하여 발광강도가 감소되는 것으로 사료된다. 하지만, 전력을 증가시키에 따라 수소

원자의 발광강도는 증가하지만 CH 피크가 일정한 것은 인가전력이 수소분해 또는 핵산으로부터 CH(B-X) 라디칼 이외의 비발광 화학종을 생성하는데 주로 소모되기 때문으로 사료되며, 수소 원자밀도의 증가에 따라 CH(B-X) 라디칼의 증가에는 크게 관여하지 않는 것으로 사료된다.

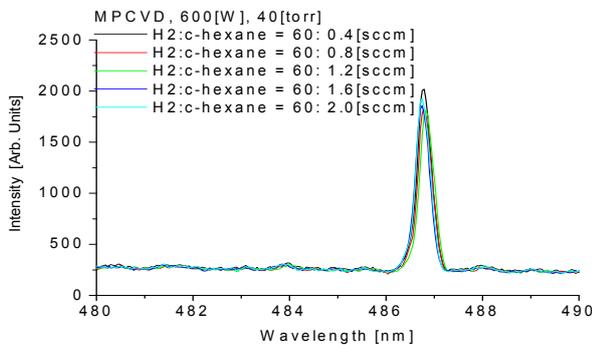
이러한 수소원자들은 다이아몬드 박막을 생성하는데 있어서 탄화수소의 해리와 여기, 비-다이아몬드 탄소의 제거, 성장표면의 안정화 및 표면을 피복한 수소원자의 탈리 등을 통하여 양질의 다이아몬드 박막을 성장시키는 중요한 역할을 하며, 산소원자는 다이아몬드 표면에 존재하는 미결합 탄소성분들과 결합하여 소모될 뿐 만 아니라 공간상의 탄소 원자와 결합하여 다이아몬드의 박막 품질에 큰 영향을 미치는 것으로 사료된다.



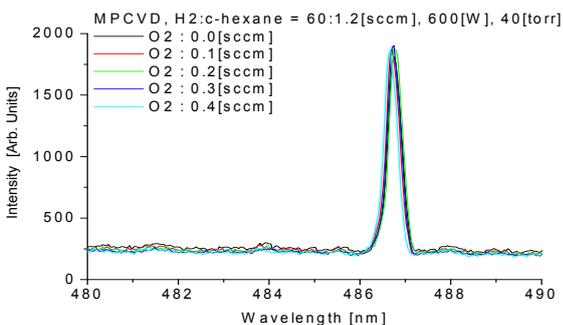
(a) 인가전력에 따른 측정 전역 발광분포



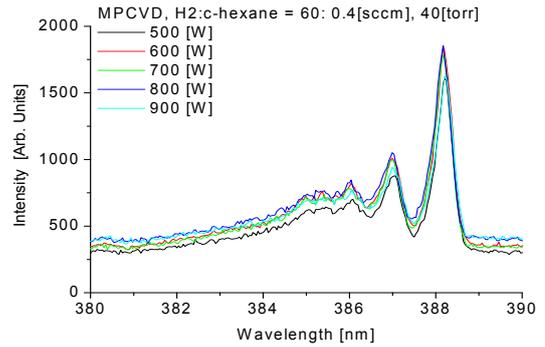
(b) 인가전력에 따른 H_{β} 의 발광분포



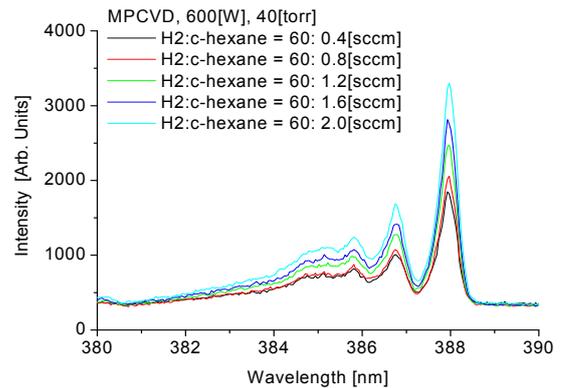
(c) 사이클로헥산 유량 변화에 따른 H_{β} 의 발광분포



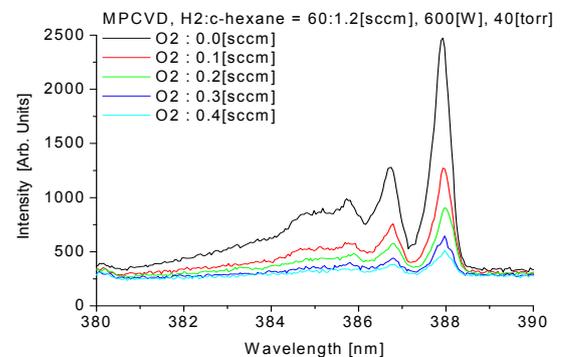
(d) 산소 유량 변화에 따른 H_{β} 의 발광분포



(e) 인가전력 변화에 따른 CH(B-X)의 발광분포



(f) 사이클로헥산 유량 변화에 따른 CH(B-X)의 발광분포



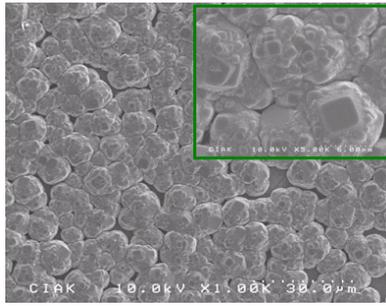
(g) 산소 유량 변화에 따른 CH(B-X)의 발광분포

그림 2. 인가전력, 핵산 및 산소유량 변화에 따른 분광측정 결과

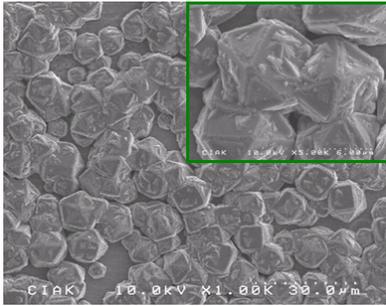
Fig. 2 Results of optical measurement according to the change of input power, c-hexane, and oxygen gas flow rates

2.3 다이아몬드 박막제작 및 특성 분석

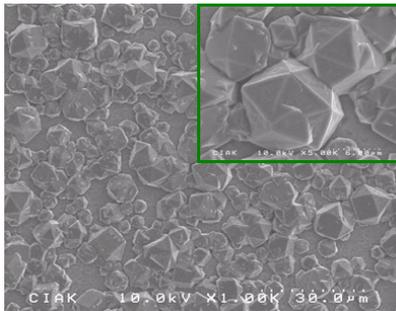
아래의 사진 1은 MW 인가전력 900[W], 반응관 압력 40[torr], 수소와 사이클로 헥산 유량을 60[sccm]과 1.2[sccm]으로 일정하게 유지하고, 산소유량을 0[sccm]에서 0.2[sccm]까지 변화시키면서 4시간동안 성장된 다이아몬드 막의 표면형태를 전자현미경으로 관찰한 것이다. 표면형상을 이해하기 쉽도록 각 사진의 오른쪽 상부에 5,000배로 확대된 사진을 함께 나타내었다. 사진 1(a)와 같이 산소가 공급되지 않은 경우에는 다이아몬드 박막의 결정성은 거의 없으며, 비정질 또는 DLC 성분이 많이 함유된 것으로 판단되며, 사진 1(b)~(c)에서와 같이 산소유량을 증가시킴에 따라 결정 표면에 잔존하는 미결합 탄소성분들이 제거되면서 결정성이 향상됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 그림 3의 라만 스펙트럼 측정 결과와 비교함으로써 확인할 수 있다.



(a) 산소유량이 0[sccm]인 경우



(b) 산소유량이 0.1 [sccm]인 경우



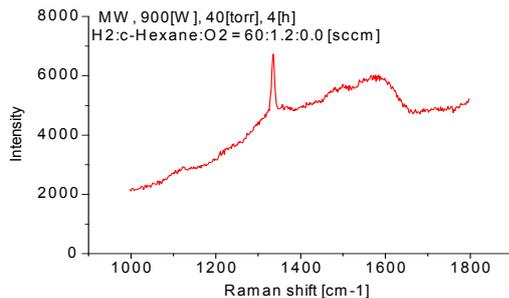
(c) 산소유량이 0.2[sccm]인 경우

사진 1 산소유량 변화에 따른 다이아몬드 박막의 표면상태 변화

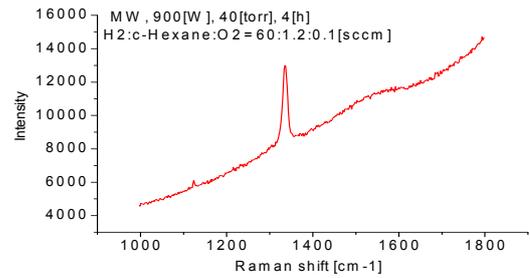
Fig. 1. SEM photomicrograph of films by changing oxygen flow rates

산소유량이 0[sccm]인 그림 3(a)의 그래프에서는 다이아몬드 피크가 1337[cm⁻¹]에 존재하고, 동시에 1121, 1,491, 1,574[cm⁻¹]에 피크가 존재하고 있는 것으로부터 비정질 탄소성분 또는 DLC가 함유된 박막임을 예측할 수 있다. 이것은 동일 실험조건인 사진 1(a)에서와 같이 다이아몬드 박막의 결정성이 거의 없는 상태를 알 수 있다.

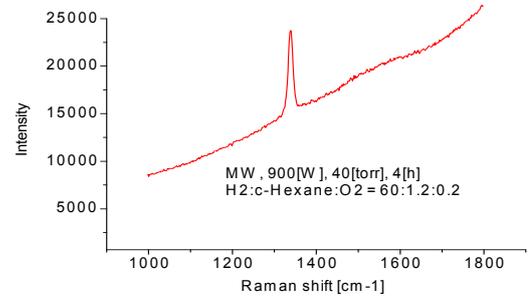
그리고, 그림 3(b)에서는 산소유량이 약간 증가함에 의하여 1337[cm⁻¹] 다이아몬드 피크의 크기가 증가되고, 1534[cm⁻¹]에 중심을 둔 비정질 탄소성분이 약간 잔존하고 있음을 알 수 있다. 또한, 그림 3(c)에서는 1337[cm⁻¹] 다이아몬드 피크의 크기가 더욱더 증가되고, 다이아몬드 이외의 성분이 상당히 감소됨을 확인할 수 있다. 이와 동일한 결과를 사진 1(b), (c)와 비교를 통해 산소유량을 증가시키에 따라 표면에 잔존하는 미결합 탄소성분이 산소에 의해 제거되고 결정성이 우수한 다이아몬드 결정이 성장됨을 알 수 있다.



(a) 산소유량이 0[sccm]인 경우



(b) 산소유량이 0.1 [sccm]인 경우



(c) 산소유량이 0.2[sccm]인 경우

그림 3 산소유량 변화에 따른 다이아몬드 박막의 라만스펙트럼
Fig. 3 Raman spectra of the fabricated diamond films by changing oxygen flow rates

3. 결 론

마이크로웨이브 플라즈마 프로세스에 의하여 사이클로헥산을 이용한 다이아몬드 박막제작 연구를 통하여 아래와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- (1) 인가전력을 증가시키에 따라서 H_p 의 피크가 증가되고, CH(B-X) 발광강도는 일정하게 변화되지 않음을 알 수 있었으며, 헥산 유량을 증가시키에 따라 헥산과 전자와의 충돌확률이 증가하여 CH(B-X) 라디칼의 농도가 증가하여 발광강도가 증가되고, 산소유량을 증가시키에 따라 CH(B-X) 라디칼이 산소원자와의 결합에 의해 밀도가 감소하여 발광강도가 감소되는 것으로 판단하였다.
- (2) 산소가 공급되지 않은 경우에는 다이아몬드의 결정성은 거의 없으며, 비정질 또는 DLC 성분이 많이 함유된 박막이 생성되었으며, 산소유량을 증가시키에 따라 결정 표면에 잔존하는 미결합 탄소성분들이 제거되면서 결정성이 향상됨을 SEM 및 라만 스펙트럼 측정결과를 통해 확인할 수 있었다.

[참 고 문 헌]

- [1] D. Saito, E. Tsutsumi, N. Ishigaki, T. Tashiro, T. Kimura, S. Yugo, "A new method of formation of impurity-doped diamond films by bias method", Diamond & Related Materials, Vol. 11, 1804, 2002
- [2] D. Saito, H.Isshiki, T. Kimira, "Positive-bias enhanced growth of high quality diamond films by microwave plasma chemical vapor deposition", Diamond & Related Materials, Vol.18, 56 - 60, 2009
- [3] Xiao Jun Hu, Yao Gen Shen, Xiao Peng Hao, Bao Yi Wang, "The structure properties of B-O codoped diamond films", Diamond and Related Materials, 2008 (In press)
- [4] Jin-hai Gao, Lan Zhang, Bing-lin Zhang, Ning Yao, Ai-Hua Wang, "Fabrication of globe-like diamond microcrystalline aggregate films and investigation of their field emission properties", Thin Solid Films, Vol. 516, 7807-7811, 2008
- [5] Yasho Koide, "Metal-diamond semiconductor interface and photodiode application", Applied Surface Science, Vol. 254, 6268-6272, 2008
- [6] Duosheng Li, Dunwen Zuo, Wenzhung Lu, Rongfa Chen, Bingkun Xiang, Min Wang, "Effects of methane concentration on diamond spherical shell films prepared by DC-plasma jet CVD", Solid State Ionics, Vol. 179, 1263-1267, 2008