

마이크로파 플라즈마 화학기상성장법에 의해 (110)면으로 배향된 다이아몬드막의 합성

논문
9-3-6

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

박재철*, 박상현**
(Jae-Chul Park, Sang-Hyun Park)

Abstract

As methane concentration was varied, the textures of diamond films deposited on Si(100)substrate were 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 film with FWHM of Raman spectra being 3.8 cm⁻¹ has been grown. As time goes by deposition time, the preferred orientation increases

Key Words (중요용어) : FWHM (라만스펙트럼반치폭), SEM (주사형전자현미경), XRD (X-선 회절장치), Polycrystal like a pillar (주상형다결정).

1. 서 론

오늘날 기상합성법에 의한 다이아몬드 박막의 성장기술에는 열 필라멘트CVD법, 직류 플라즈마CVD법, 고주파 플라즈마CVD법, 마이크로파 플라즈마 CVD법, 산소 아세틸렌토치법, 플라즈마제트법 등 여러가지 방법이 개발되어 있다. 다이아몬드는 투명물질로서 가장 큰 굴절율, 넓은 파장영역에서의 광투과성, 알려져있는 물질 중에서 열전도율이 가장 클뿐 아니라 전기저항을 또한 실온에서 10¹⁹Ω·cm로 매우 높고 탄성적인 물질로 산에 대한 저항력이 매우 강하며 불순물 도핑에 의하여 반도체가 될 수 있다는 점 등의 제특성 때문에 보다 활발히 진행되어 왔다.^{1,2,3)} 다이아몬드 연구분야 중 다이아몬드 소자 부분에서는 다이아몬드 박막의 에피택셜성장이 필수조건이다. 단결정 다이아몬드막은 천연 다이아몬드 기판 위에서만 성장되기 때문에 호모에피택셜 다이아몬드(homoepitaxial diamond)성장은 전자소자를 만드는 데 이용될 수 있으나, 다이아몬드 기판의 크기와 가격 때문에 IC제조에 있어서 이용이 어렵다. 오늘날 마이크로 일렉트로닉스의 기본물질인 실리콘은

혼하며, 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 위한 기초연구로서 Hata와 Sato 및 Kamo가 발표한 침상다이아몬드의 성장에 관한 연구를 기초로 하여, 특정방향으로 배향된 다이아몬드막을 성장시키고, 그 특성을 주사형 전자현미경(SEM), X-선 회절장치 및 마이크로 Raman 분광기로 조사하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

실험에 사용한 마이크로파 플라즈마CVD장치의 개략도는 그림 1과 같다. 마이크로파의 주파수는 2.45 GHz이며, 전원의 용량은 1.5 kW이다. 석영반응관의 직경은 50 mm이고, 길이는 400 mm이다. 기판지지대의 상부는 직경 20mm의 Al₂O₃봉으로 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.

* : 영진전문대학 전자과
** : 경남대학교 전기공학과
접수일자 : 1995년 11월 20일
심사완료 : 1996년 2월 25일

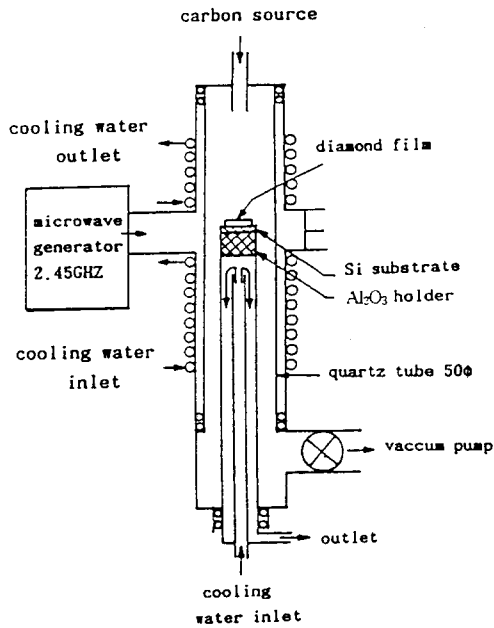


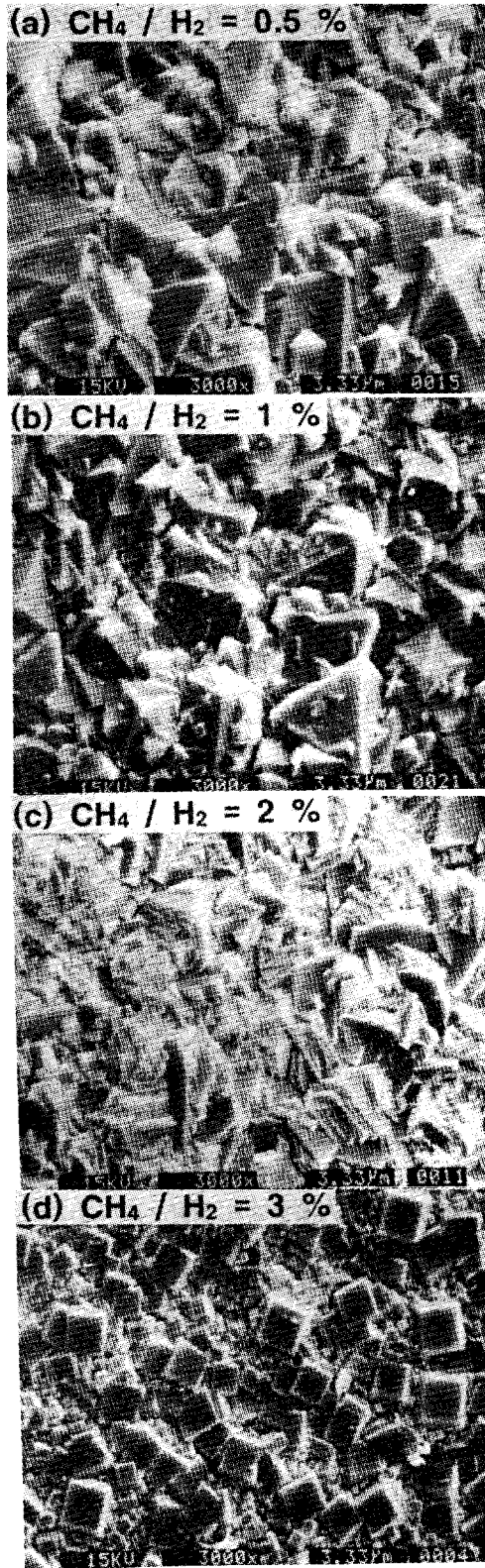
그림 1. 실험장치의 개략도

Fig 1. Schematic diagram of the experimental equipment.

기판으로는 실리콘웨이프(100)면을 10×10 mm로 절단하여, 1/4 μm의 다이아몬드 페스트로 경면을 연마한 후, 증류수 및 아세톤으로 초음파세척한 것을 사용하였다. 기판은 보조가열장치로 별도로 가열하지 않고, 마이크로파에 의한 유전 및 유도가열과 플라즈마에 의해서만 가열되었고, 기판온도는 광온계로 측정하였고, 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 950~1000 °C로 유지하였고, 반응시간은 8~48시간으로 변화시켰다. 성장된 다이아몬드막의 결정입계를 관찰하기 위하여 마이크로파 전력 200 W, 반응관 압력 15 torr 및 산소유량 10 sccm의 조건으로 발생된 산소 플라즈마로 10~30분간 예칭하였다.

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 μm 다이아몬드 페스트로 연마한 실리콘(100)기판 위에 10시간 성장시킨 다이아몬드막의 표면 형태를 SEM으로 관찰한 것이다. 그림 2에서 메탄농도가 1%이하에서 성



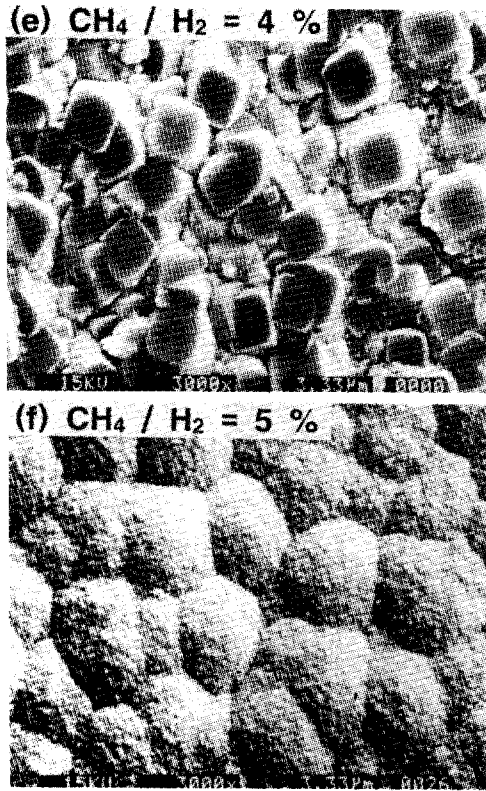


그림 2. 메탄농도에 따른 다이아몬드막의 SEM사진
 Fig. 2. SEM photographs of diamond films deposited on silicon substrate under different methane concentration.

장된 막은 (111)면이 발달된 전형적인 다이아몬드 다결정 박막의 형태를 나타내었으나, 3~4%로 메탄 농도가 증가함에 따라 박막표면은 정사각형의 (100)면이 발달되었다. 메탄농도가 더욱 증가된 5%에서 성장된 박막표면은 완만하고 미립자가 뭉쳐져서 만들어진 구형입자들이 축적된 막으로 보였다.

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.¹⁴⁾ 메탄농도가 1%이하에서 성장된 다이아몬드막의 X-선 회절도는 천연 다이아몬드의 X-선 회절도와 비슷하지만, 천연 다이아몬드의 XRD선에서 격자면의 감도비는 (111)면 : (220)면 : (311)면 = 100 : 25 : 16 인데 반하여 메탄농도 2%에서는 (111)면 : (220)면 : (311)면 = 55 : 100 : 15이며 메탄농도 3%에서는 (111)면 : (220)면 : (311)면 = 67.4 : 100 : 9.5로 나타났으므로 격자면(220)면 즉, 결정

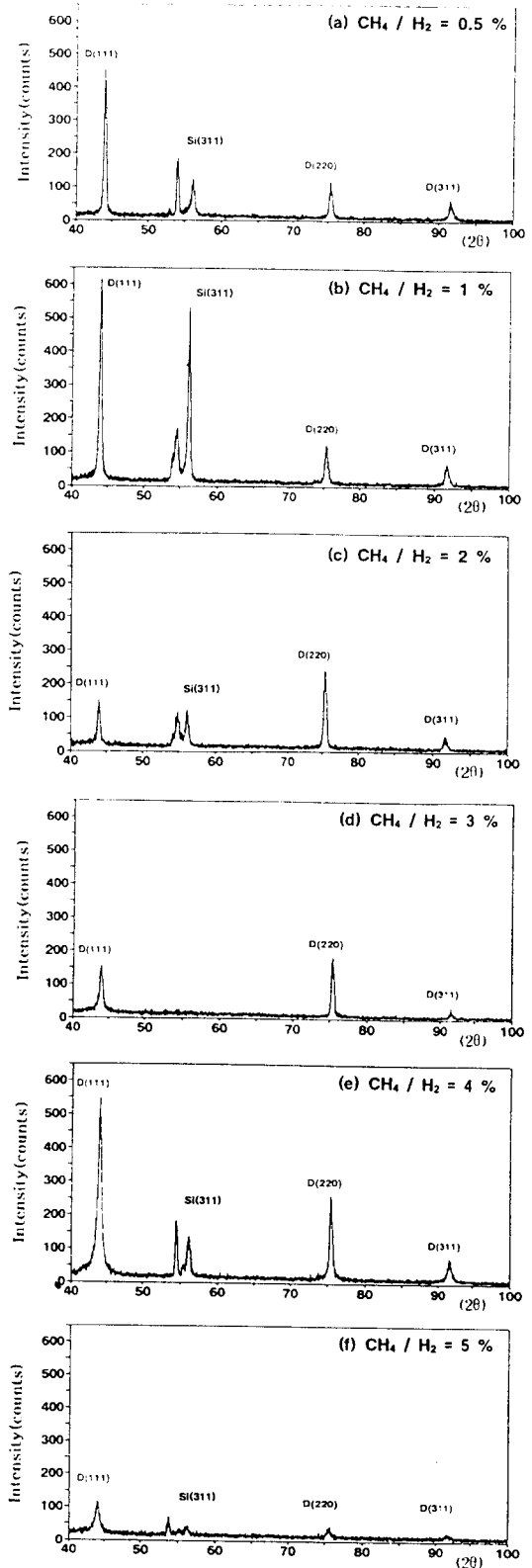


그림 3. 메탄농도에 따른 다이아몬드막의 X-선 회절도

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

면(110)면으로 배양되었음을 알 수 있습니다.

메탄농도 4%에서는 (111)면 : (220)면 : (311)면 = 100 : 46.7 : 11.2이므로 메탄농도 2%, 3%에서 성장된 다이아몬드 막에 비하여 격자면 (220)면 즉, 결정면 (110)으로 적게 배양되었음을 알 수 있습니다. 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 Raman 분광분석한 결과이다. 메탄농도를 달리하였을 때 성장된 다이아몬드막의 Raman스펙트라인 그림 4에서 메탄농도가 5%인 막을 제외하고는 1332cm^{-1} 또는 1333cm^{-1} 에 다이아몬드 피크가 명확하게 나타났다. 메탄농도가 0.5%인 막에서는 비다이아몬드상 탄소성분이 매우 적게 검출되었으나, 메탄농도가 1%이상인 막에서는 비다이아몬드상 탄소성분이 검출되었다. 일반적인 기상합성 다이아몬드박막에서는 메탄농도가 증가함에 따라 비다이아몬드상 탄소성분이 증가하는 것으로 알려져있다.

그러나, 그림 4에서는 이러한 일반적인 경향과는 달리 메탄농도가 1%에서 성장된 막보다도, 메탄농도가 높은 4%에서 성장된 막에서는 비다이아몬드상 탄소성분이 적게 생성되는 것으로 나타났다. 이것은 성장시간과 박막성장률의 차이 때문에 생긴 막두께의 차이로 생각할 수 있다. 즉 메탄농도가 고농도인 경우, 초기성장에서는 비다이아몬드상 탄소성분의 성장이 다이아몬드성분보다 우세하지만, 성장시간이 경과함에 따라 비다이아몬드상 탄소성분보다 다이아몬드성분이 빨리 성장되기 때문이라 생각된다.

그림 5는 메탄농도를 달리하였을 때 실리콘기판 위에 성장된 다이아몬드막의 두께성장률을 나타낸 것이다. 메탄농도가 1%이하에서는 $0.6\sim 0.7\ \mu\text{m}/\text{h}$ 로 비교적 낮았으나, 메탄농도가 2%이상에서 성장된 다이아몬드막은 약 $1.4\ \mu\text{m}/\text{h}$ 의 두께성장률을 나타내었다. 마이크로파 플라즈마CVD법에 의한 다이아몬드 합성에 있어서 일반적인 경우의 박막 두께의 성장률은 약 $1\ \mu\text{m}/\text{h}$ 정도인 것에 비하여 $1.4\ \mu\text{m}/\text{h}$ 의 성장률은 상당히 빠른 것으로 생각된다.

한편, 메탄농도를 달리하였을 때, 실리콘(100)기판

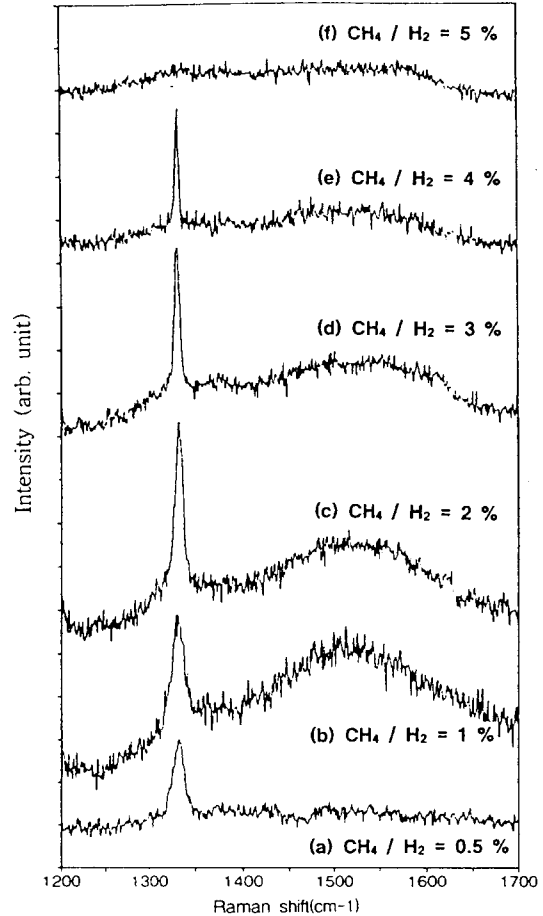


그림 4 메탄농도에 따른 다이아몬드막의 Raman스펙트라

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

위에 성장된 다이아몬드막의 표면 형태와 결정학적 특성을 주사형 전자현미경(SEM), X-선 회절장치 및 Raman분광기로 조사하여 본 결과, 표면 형태에서는 메탄농도가 3%와 4%, X-선 회절분석에서는 메탄농도가 2%에서 성장된 다이아몬드막이 비교적 일정방향 즉 (110)면으로 배향된 다이아몬드막임을 알 수 있었고, Raman분광분석에서는 메탄농도가 4%일 때 성장된 다이아몬드막의 순도가 가장 좋은 것으로 나타났다. 따라서 메탄농도를 4%로 하고 성장시간을 길게 하였을 때 배향된 다이아몬드막(oriented diamond film)이 성장되는지를 조사하였다.

그림 6은 마이크로파 전력 500 W, 반응관 압력 40 torr, 수소유량 100 sccm, 메탄유량 4 sccm으로

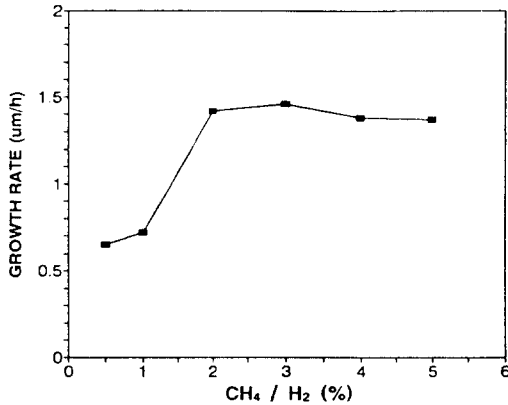


그림 5. 메탄농도에 따른 다이아몬드막의 성장율
Fig. 5. Growth rate of diamond films as function of methane concentration.

하고, 0.25 μm 의 다이아몬드 페스트로 연마한 실리콘(100)기판 위에 48시간 성장시킨 다이아몬드막의 표면 형태를 나타낸 것이다. 그림 6(a)는 성장된 상태의 표면 형태이고, 그림 6(b)는 산소 플라즈마로 에칭한 표면상태를 나타낸 것이다. 에칭하기 전에는 결정입계가 명확하지 않고, 결정표면에 2차 핵생성에 의한 2차 결정들이 성장되고 있다. 그러나 산소 플라즈마로 에칭한 후에는 결정입계가 명확하게 나타났으며, 작은 2차결정들은 에칭되어 소멸되었고, 결정표면은 에칭에 의하여 거칠게 변화였다. 결정입계는 직경이 약 6~17 μm 이며, 큰 결정입계 사이에는 작은 주상의 결정들이 나타났다. 에칭 전에는 기판에 대하여 약간 경사진 (110)면들이 보였으나, 에칭 후에는 기판에 평행한 (100)면 만이 나타났다.

그림 7은 성장된 다이아몬드막의 Raman스펙트럼을 조사한 것이고, 에칭 전의 Raman스펙트럼에서 감도는 낮지만 1400~1600 cm^{-1} 부근의 완만한 피크가 있는 것으로 보아 미량의 비다이아몬드상 탄소 성분이 존재하는 것으로 해석되며, 에칭 후의 Raman스펙트럼에서는 산소 플라즈마에 의하여 비다이아몬드상 탄소 성분이 에칭되어 1400~1600 cm^{-1} 부근의 미약한 피크는 사라지고, 1333 cm^{-1} 의 다이아몬드의 피크는 강도가 매우 증가되었다. 에칭 전의 막의 반치폭은 6.1 cm^{-1} 였으나, 에칭 후에는 4.6 cm^{-1} 로 매우 낮게 나타났다.

그림 8은 성장시간에 따른 다이아몬드막의 X-선 회절도를 나타낸 것이다. 마이크로파 전력, 반응관 압력, 수소유량 및 메탄농도 등 플라즈마의 반응파라메타가 같은 조건에서 성장된 다이아몬드막이지만, 성장시킨 시간이 짧은(10시간) 그림 8(b)에서는

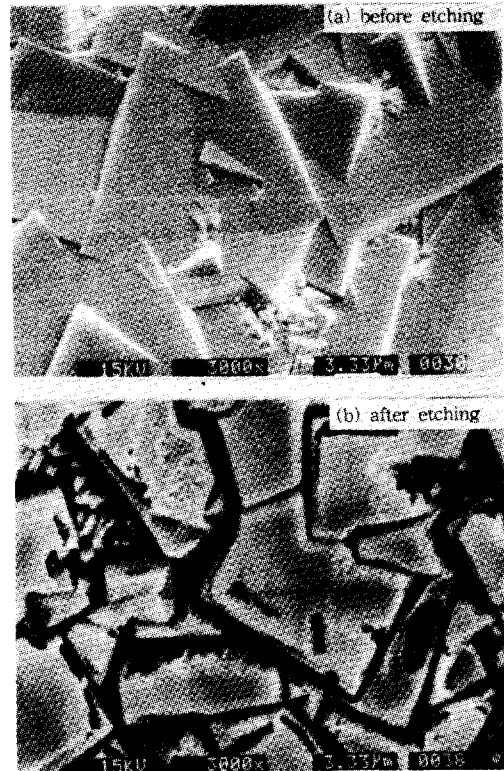


그림 6. 연마된 실리콘기판 위에 48시간 동안 성장시킨 다이아몬드막의 SEM사진

Fig. 6. SEM photographs of diamond films deposited for 48 hours on silicon substrate at $\text{CH}_4/\text{H}_2=4\%$

(110)면으로 배향되지 않았지만, 성장시간이 긴 (48시간) 그림 8(a)에서는 (110)면으로 배향되었다. 이는 성장시간에 따라 배향성이 증가됨을 의미한다.

실리콘(100)기판의 표면상태가 다이아몬드막의 성장에 미치는 영향을 조사하기 위하여 실험조건은 동일하게 하고 실리콘(100)의 경면을 연마하여 사용하지 않고, 비경면을 기판으로 하여 다이아몬드막을 성장시켰다. 그림 9(a)는 비경면 실리콘기판 위에 성장된 다이아몬드막의 표면 형태이고, 그림 9(b)는 산소 플라즈마로 에칭한 후의 표면 형태이다. 결정표면에 2차 결정의 생성은 거의 없으나, 큰 결정입계 사이에 작은 결정들이 많이 성장되고 있음을 알 수 있다. 이것은 비경면 실리콘(100)기판 표면의 요철 때문에 작은 결정들이 생성되는 것으로 추정된다.

그림 10에서 에칭전의 Raman스펙트럼의 반치폭은 5 cm^{-1} 였으나, 에칭 후 Raman스펙트럼의 반가폭이 3.8 cm^{-1} 로 감소하였다. 이는 산소 플라즈마 에칭에

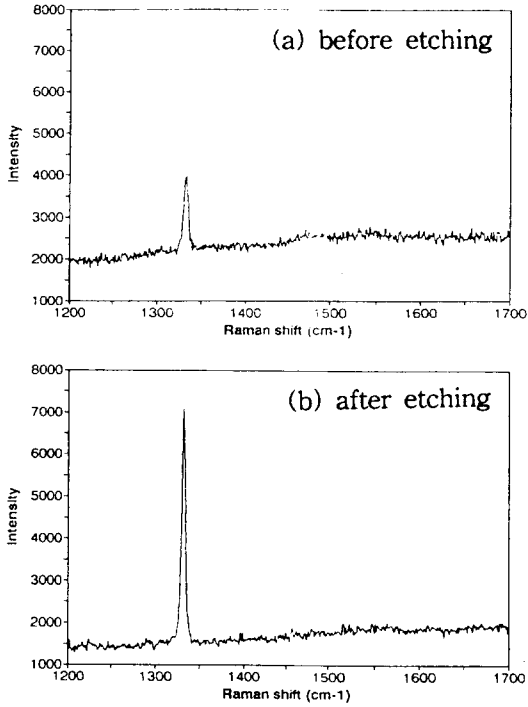


그림 7. 그림 6 다이아몬드막의 Raman스펙트라
 Fig. 7. Raman spectra of diamond films shown in fig. 6.

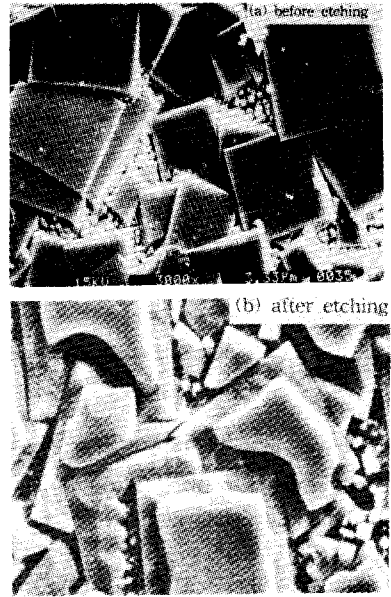


그림 9. 비경면 실리콘 기판 위에 48시간 동안 성장시킨 다이아몬드막의 SEM 사진.

Fig. 9 SEM Photographs of the diamond films deposited for 48 hours on non-mirror polishing silicon substrate at $CH_4 / H_2 = 4\%$.

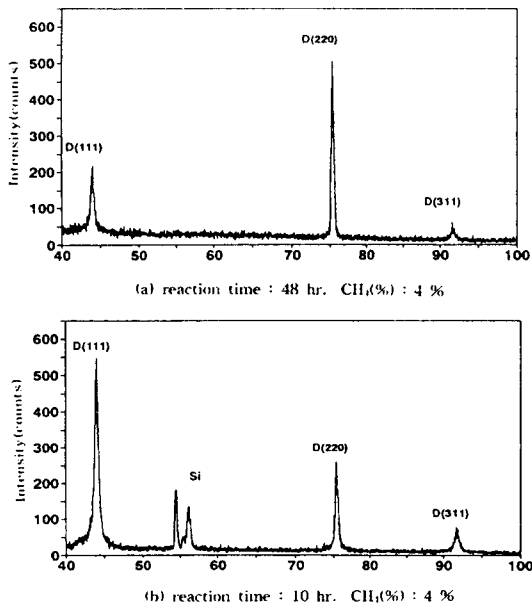


그림 8. 성장시간에 따른 다이아몬드막의 X-선 회절도
 Fig. 8. XRD patterns of diamond films shown in fig. 9(a) and fig. 2(e).

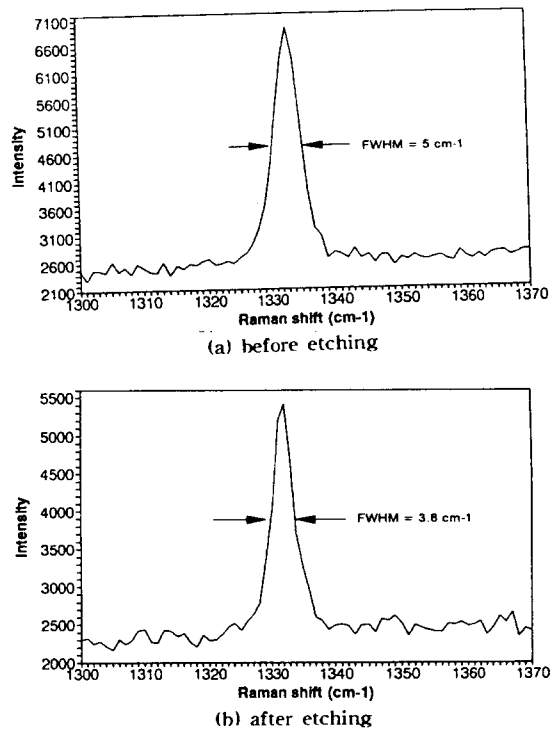


그림 10. 그림 9 Raman스펙트라의 반치폭

Fig. 10. The FWHM of Raman spectra shown in fig. 9.

의하여 매우 질이 좋은 다이아몬드막을 얻을 수 있음을 의미한다.

4. 결 론

메탄농도에 따라 실리콘(100)기판 위에 성장되는 다이아몬드막의 조직을 산소 플라즈마로 에칭하여 결정입계를 관찰하고, X-선 회절장치 및 Raman분광기로 조사하여 본 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 3.8 cm^{-1} 인 질이 매우 좋은 다이아몬드이었다.
- (4) 성장시간이 경과함에 따라 배향성이 증가하였다.

참 고 문 헌

1. 頼高信雄, 다이아몬드 薄膜技術, 綜合技術センター, pp.1-20, 1988.
2. 頼高信雄, 人造다이아몬드技術 핸드북, サインズブ-ラム, pp.11-15, 1989.
3. 犬塚直夫, 다이아몬드薄膜, 共立出版, pp. 1-45, 1990.

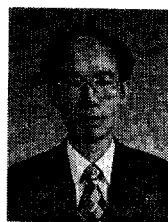
4. 頼高信雄, 다이아몬드 薄膜技術, 綜合技術センター, pp.246-253, 1988.
5. 頼高信雄, 人造다이아몬드技術 핸드북, サインズブ-ラム, pp.292-296, 1989.
6. A. J. Tessmer, K. Das, D. L. Dreifus, Diamond and Related Materials, I (2~4), p.89, 1992.
7. C. Hata, M. Kamo and Y. Sato, 1st Int. Conf. New Diamond Science and Technology, pp.2~13, 1988.
8. Y. Sato, C. Hata and M. Kamo. 1st Int. Conf. New Diamond Science and Technology, pp.1~15, 1988.
9. T. Inuzuka and S. Koizumi, Diamond Optics III, vol.13 (25), p.2, 1990.
10. Y. Sato, I. Yashima, H. Fujita, T. Ando and M. Kamo, Proc. 2nd Int. Conf. New Diamond Science and Technology, p. 371, 1991.
11. B. R. Stoner and J. T. Glass, Appl. Letts, 60 (6), p.698, 1992.
12. P. Southworth, D. S. Buhaenko, P. J. Ellis, C. E. Jenkins and B. R. Stoner, Diamond Materials, proceeding 93-17, pp.87-92, 1993.
13. X. Jiang and C. P. Klages, Diamond Materials, proceeding 93-17, pp.102-110, 1993.
14. 김문집·서일환 공역, X-선 회절분석, 반도체출판사, pp.28-29, 1993.

저자소개



박제철

1950년 11월 20일생. 1973년 영남대학교 공대 전자공학과 졸업. 1978년 동 대학교 대학원 전자공학과 졸업(석사). 1995년 경남대학교 대학원 전기공학과 졸업(박사). 현재 영진전문대학 전자과 교수.



박상현

1950년 1월 27일생. 1973년 경북대 문리대 물리학과 졸업. 1975년 동 대학교 교육대학원(교육학석사). 1983년 인하대 대학원 전기공학과(석사). 1990년 인하대학교 대학원 전기공학과(공학박사). 1991년 일본 나고야대학 선단기술공동연구센터 외국인연구원. 현재 경남대학교 공대 전기공학과 교수.