

마이크로파 플라즈마 CVD법에 의한 섬유집합조직 다이아몬드막의 합성

논문
9-5-6

Synthesis of Fiber-Textured Diamond Films by MWPECVD

박재철*, 김병상*

(Jae-Chul Park, Byoung-Sang Kim)

Abstract

Fiber-textured diamond films have been deposited on scratched silicon(100) substrate by micro wave plasma enhanced chemical vapor deposition at the condition of micro wave power : 950 W, pressure : 60 torr, H₂ gas flow rate : 50 sccm, CH₄ gas flow rate : 1.5 sccm, substrate temperature : about 900°C and deposition time : 20 hours. The films were characterized by mean of scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and X-ray analysis.

Key Words (중요 용어) : Diamond films(다이아몬드막), Raman spectrum(라만분광), X-ray pole figure(X-선 극점도), Fiber-textured(섬유집합조직), MWPECVD(마이크로파 플라즈마 화학기상법)

1 서 론

박막 다이아몬드의 여러 응용 중에서 가장 기대를 걸고 있는 것은 다이아몬드 반도체이다. 현재의 반도체 주류를 이루고 있는 실리콘이나 GaAs에 비하여 반도체 특성이 우수한 다이아몬드를 실용화시키기 위해서는 에피택셜 다이아몬드(epitaxial diamond)의 성장기술이 필수적이다.

1990년초까지는 주로 호모에피택셜 다이아몬드를 성장시키고, 불순물을 도핑하여 다이아몬드 반도체소자를 제작하고 그 특성을 조사하였다.^{1,3)} 최근에는 다이아몬드 기판의 크기와 가격문제 때문에 헤테로에피택셜 다이아몬드막의 성장에 관하여 주목하게 되었고,⁴⁾ 1993년 제 3회 국제다이아몬드재료 심포지움에서 P. Southworth 등⁵⁾과 H. J. Fusser 등⁶⁾은 각각 실리콘기판 위에 고의적으로 완충층을 만들지 않고도 헤테로에피택셜 다이아몬드막을 성장시켰다고 발표하였으며, 모두 초기 핵생성과정에서 바이어스전압을 인가하여 핵생성밀도를 조절하였다. 이 발표 이후 국내·외 많은 연구자들이 헤테로에피택셜 다이아몬드 성장에 관하여 많은 관심을 기울이게 되었다.

헤테로에피택셜 다이아몬드막을 성장시키기 위하

여, 본 연구실에서 행한 기초연구의 결과는 다음과 같았다. 마이크로파 플라즈마 CVD (MWPECVD, micro wave plasma enhanced chemical vapor deposition)법을 사용하고, 수소(H₂)에 대한 메탄(CH₄)의 농도가 고농도인 4 %로 하고, 반응관 압력이 비교적 낮은 범위인 40 torr로 할 때, (100)면 실리콘기판 위에 성장된 다이아몬드막의 표면형태는 판상(plate-like)이고, 다이아몬드 다결정들이 (110)면으로 배향된 주상(columnar)의 다이아몬드막이었으며⁷⁾, 일본 무기재료연구소의 C. Hata 등⁸⁾이 연구한 결과와 같은 경향을 나타내었다.

본 연구에서는 초기 핵생성 단계에서 실리콘기판에 바이어스전압을 인가하지 않는 종래의 MWPECVD법으로 (100)면 실리콘기판 위에 (100)면으로 배향된 다이아몬드막을 성장시키고, 성장된 다이아몬드막의 미세구조와 집합조직(texture) 유무를 관측하였다.

2. 실험방법

실험에서 사용한 MWPECVD장치의 개략도는 그림 1과 같다. 마이크로파의 주파수는 2.45 GHz이고, 마이크로파의 최대출력은 1.5 kW이다. 석영반응관의 직경은 50 mm이고, 길이는 400mm이며, 그 내부에 기판지지대가 있다. 기판지지대의 상부는 직경 25 mm의 Si₃N₄봉으로 되어 있고, 하부는 직경 25 mm의 구리봉이며, 구리봉 내부에는 냉각수가 순환되게

* : 영진전문대학 전자과
접수일자 : 1996년 2월 10일
심사완료 : 1996년 4월 20일

되어 있다. 원료가스로는 메탄(CH₄)과 수소(H₂)를 사용하였고, 반응관에 유입되는 가스의 유량은 MFC (mass flow controller)로 조절하였다. 반응관압력은 배기측에 있는 바이패스 니들밸브로 조절하였고, 디지털 진공계와 수은 마노메타로 측정하였다. 기판으로는 단결정 실리콘웨이퍼 (100)면을 12 mm × 12 mm로 절단하고, 균일한 스크래치(scratch)를 가하기 위하여 #24의 SiC분말로 2시간 연마하였고, 연마된 기판은 증류수와 아세톤으로 초음파 세척하여 사용하였다. 기판가열은 별도의 보조가열장치를 사용하지 않고, 마이크로파에 의한 가열과 플라즈마에 의해서만 가열되었으며, 기판온도는 광고온계로 측정하였다. 실험에 사용된 조건은 표 1과 같다.

표 1. 실험조건

Table 1. Experimental condition

microwave frequency	2.45 GHz
microwave power	950 W
reaction pressure	60 torr
H ₂ flow rate	50 sccm
CH ₄ flow rate	1.5 sccm
substrate temp.	about 900 °C
substrate	Si(100)
deposition time	20 hours

실리콘기판 위에 성장 다이아몬드막의 특성을 조사하기 위하여 전계방사형 주사전자현미경 (FE-SEM), X-선 회절장치 및 Raman 분광기를 사용하였고, 성장된 막의 미세구조를 관찰하기 위하여 마이크로파전력 300 W, 반응관압력 10 torr 및 산소유량 10 sccm의 산소플라즈마로 5분간 표면처리하였다.

3. 실험결과 및 고찰

수소유량 50 sccm, 반응관압력 60 torr, 수소에 대한 메탄농도 3 %, 마이크로파전력 950 W 및 기판온도 900 °C의 조건하에서 전처리된 실리콘(100)기판 위에 20시간 합성하여, 성장율이 평균 55 μm/h인 다이아몬드막을 20시간 성장시켰다. 그림 2는 성장된 다이아몬드 박막과 기판의 형태를 나타낸 것이다. 그림 2(a)는 성장된 막의 표면형태를 나타낸 것이고, 그림 2(b)는 산소플라즈마로 에칭한 막의 표면형태이며, 그림 2(c)는 실리콘기판을 떼어낸 막의 뒷면의 형태이고, 그림 2(d)는 막을 떼어낸 실리콘기판의 표면형태이다. 그림 2(a)에서 성장된 다이아몬드막은 (100)면이 발달된 다결정 다이아몬드막이며, 규칙성이 보이지 않는 것으로 보아 매우 무질서하게 성장되고 있음을 알 수 있다. 산소플라즈마로 에칭한 그림 2(b)의 표면형태는 각 입자사이의 경계와 입자표면이 예

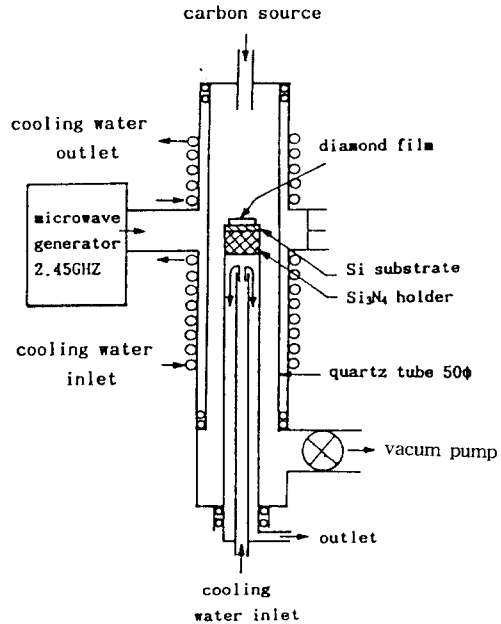


그림 1. 실험장치의 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental equipment.

칭되었음을 알 수 있고, 각 입자들의 경계가 보다 명확하게 나타났다. 다이아몬드막의 뒷면을 나타낸 그림 2(c)에서는 결정성이 거의 보이지 않는 비정질의 구형상 입자들로 구성되어있음을 알 수 있다. 이것은 실리콘기판 위에서 결정성 다이아몬드가 성장되기 이전에 다이아몬드의 초기 핵생성에 관여하는 비정질의 입자들로 생각된다.

그림 3은 성장된 다이아몬드막의 단면을 나타낸 것이다. 그림 3(a)는 에칭하지 않은 막의 단면이고, 그림 3(b)는 그림 3(a)의 윗부분을 확대한 것이다. 기판에 가까운 즉 비교적 초기에 성장된 부분의 형태는 입자들의 경계가 명확하지 않지만, 막표면에 가까운 부분은 주상(columnar)으로 기판에 수직되게 성장되고 있음을 나타낸다. 기판을 떼어내고 산소플라즈마로 에칭한 그림 3(c)의 단면에서는 입자들의 경계가 명확하게 나타났으며, 막의 뒷면쪽을 나타낸 그림 3(d)의 단면을 관찰하면, 끝이 매우 뾰족한 침상(needle-like)의 결정임을 알 수 있다. 그림 2(c)와 연관지어 생각하면, 성장초기에는 실리콘기판 위에 다이아몬드가 아닌 비정질의 구형입자가 생성되고, 이 구형입자에서 다이아몬드핵이 발생되어 성장되며, 산소플라즈마에 의하여 초기에 성장된 비정질의 구형입자는 에칭되고, 비정질에 비하여 에칭속도가 늦은 다이아몬드만이 남게 되어서, 그림 3(d)와 같이 초기에는 침상의 다이아몬드로 성장되고, 성장시간이

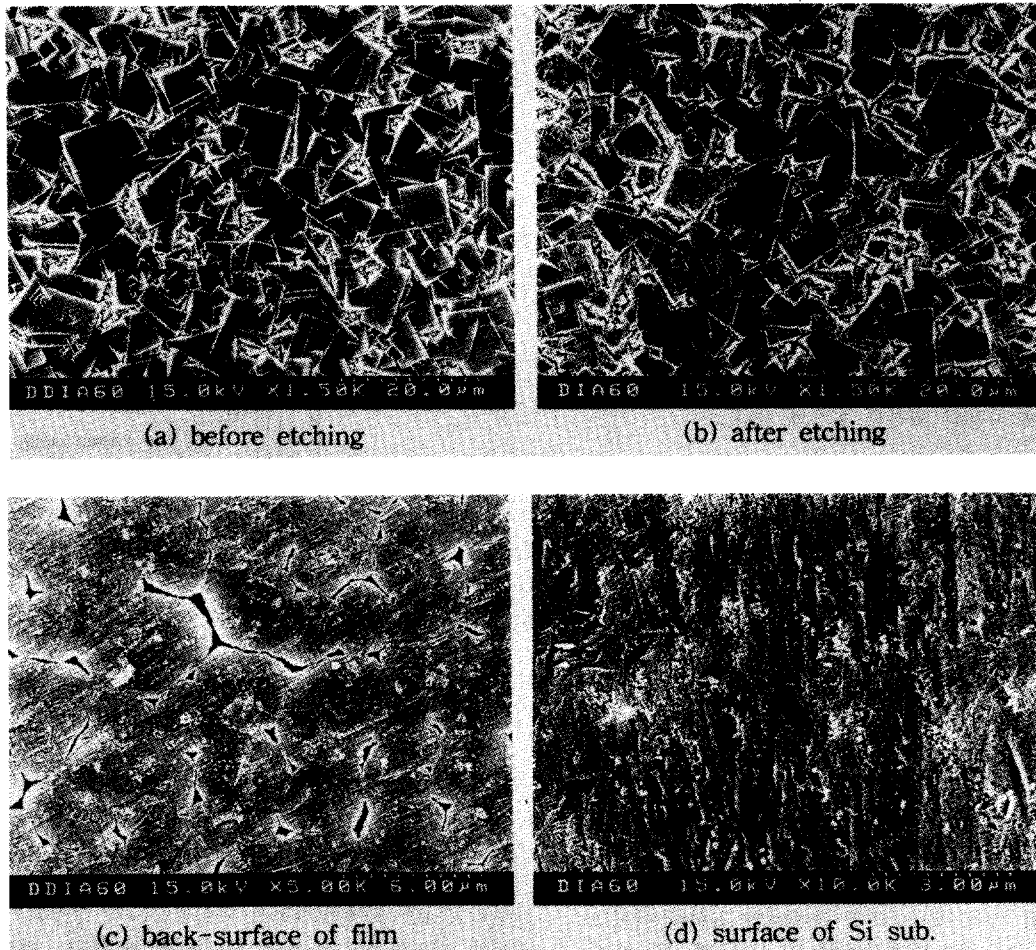


그림 2. 메탄농도 3%로 실리콘기판 위에 20시간 성장시킨 다이아몬드막의 SEM사진

Fig. 2. SEM photographs of the diamond films deposited for 20 hours on silicon substrate at $CH_4/H_2 = 3\%$.

경과함에 따라 주상으로 성장된다고 생각된다.

그림 4는 성장된 다이아몬드막의 X-선 회절도를 나타낸 것이다. 격자면 간격 $d = 2.061 \text{ \AA}$, $d = 1.261 \text{ \AA}$, $d = 1.076 \text{ \AA}$, $d = 0.892 \text{ \AA}$ 및 $d = 0.819 \text{ \AA}$ 에 각각 D(111), D(220), D(311), D(400) 및 D(331)면의 회절선과 $d = 1.501 \text{ \AA}$, $d = 1.415 \text{ \AA}$ 및 $d = 0.905 \text{ \AA}$ 에 각각 기판으로 사용한 실리콘의 Si(400) K_β , Si(400) 및 Si(600)면의 회절선이 나타났다. 성장된 다이아몬드막의 격자면 간격은 천연 다이아몬드와 일치하지만 각 격자면의 감도비는 매우 다르게 나타났다. 천연 다이아몬드에서는 $I_d(400)/I_d(111) = 8\%$ 이지만, 성장된 다이아몬드에서는 $I_d(400)/I_d(111) = 123\%$ 로 나타났다. 따라서 성장된 다이아몬드막은 D(400)격자면 즉(100)결정면으로 배향되어 있음을 알 수 있다.

그림 5는 마이크로 Raman 분광기로 측정된 다이아몬드막의 Raman 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 5의 (a), (b), (c)는 각각 그림 2의 (a), (b), (c)의 막표면을 측정된 결과이다. 1332 cm^{-1} 부근의 피크는 다이아몬드 피크이고, $1450 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ 부근의 완만한 피크는 sp^2 결합을 가진 흑연, sp^1 결합을 가진 카루빈, 비정질탄소 등 탄소동소체들의 하이브리드 즉 비다이아몬드상 탄소성분에 의한 피크로 추정된다. 성장된 다이아몬드막의 에칭효과를 조사하기 위하여, 그림 5의 (a)와 (b)의 다이아몬드 피크와 비다이아몬드상 탄소성분 피크의 비 (I_D/I_{ND})를 조사하였다. 에칭하기 전의 성장된 막에서는 $I_D/I_{ND} = 1.17$ 이었으나, 산소플라즈마로 에칭한 후에는 $I_D/I_{ND} = 1.84$ 로 증가하였다. 산소플라즈마로 다이아몬드막의 표면을 에칭함에 따라 다이아몬드에 비하여 비다

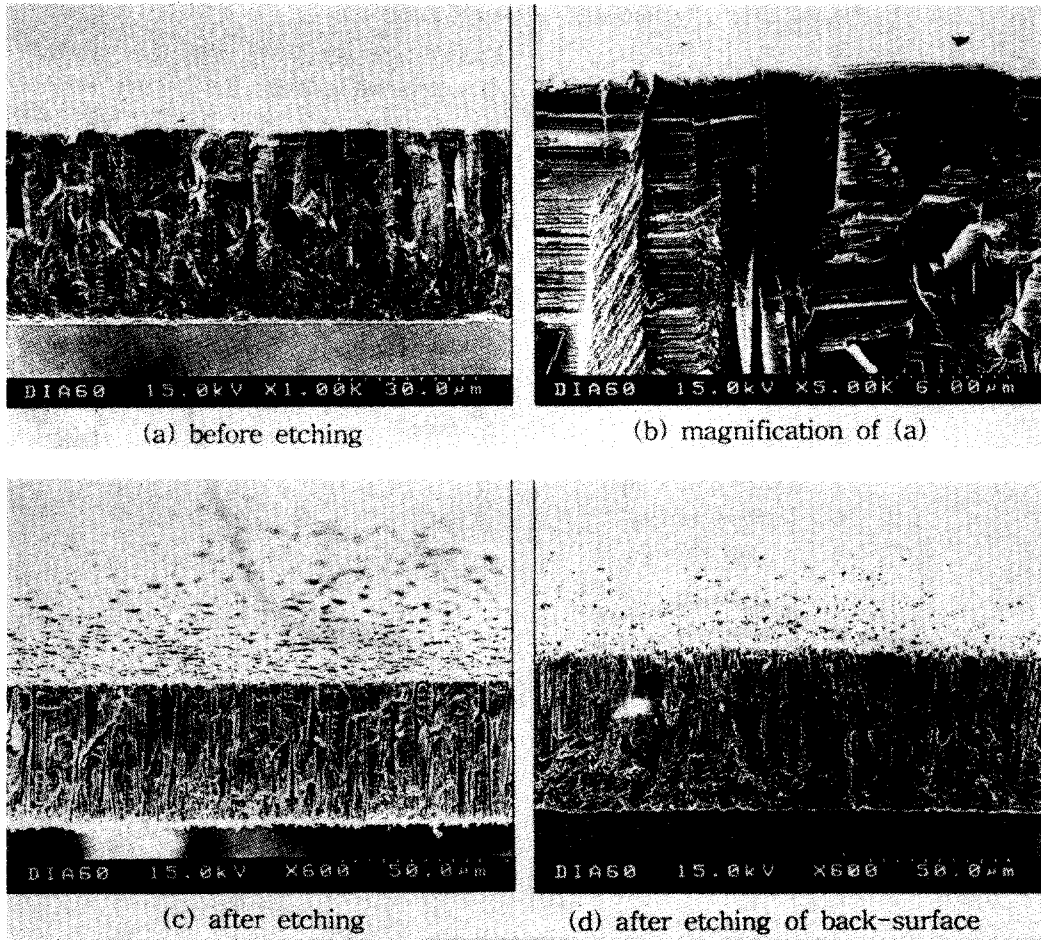


그림 3. 다이아몬드막(그림 2)의 단면 SEM사진

Fig. 3. Cross sectional SEM photographs of the diamond films shown in fig. 2.

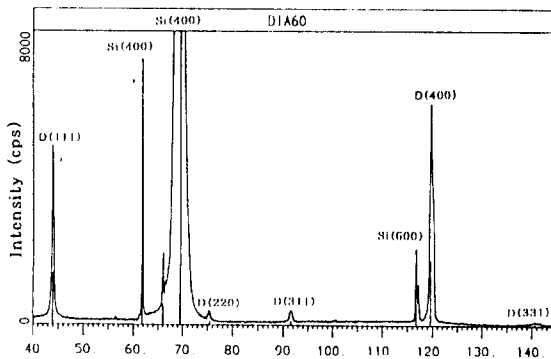


그림 4. 다이아몬드막(그림 2-a)의 X-선 회절도

Fig. 4. XRD pattern of the diamond film shown in fig. 2-(a).

이아몬드상 탄소성분이 빠르게 에칭되고, 에칭된 탄소성분은 활성종으로 되기 때문에, 1332 cm^{-1} 의 다

이아몬드 피크는 증가되고, 비다이아몬드상 탄소성분의 완만한 피크는 감소된다고 생각할 수 있다. 그림 5의 (c)는 다이아몬드막의 뒷면(실리콘기판쪽의 면)의 Raman 스펙트럼이고, 1335 cm^{-1} 에 다이아몬드 피크가 나타났으나, 성장된 다이아몬드막의 표면에 비하여 감도(intensity)가 매우 낮은 것으로 보아 초기에 성장된 막은 결정성이 매우 나쁘다는 것을 알 수 있다. 또한 다이아몬드 피크와 1550 cm^{-1} 부근의 비다이아몬드상 탄소성분 피크의 비가 $I_D/I_{ND} = 1.10$ 으로 매우 적은 것으로 보아 성장초기에는 다이아몬드입자가 함유된 DLC(diamond-like carbon)에 가까운 막이 성장되는 것으로 추정된다. 성장된 다이아몬드막의 두께로부터 계산한 막의 성장율은 약 $2.6\text{ }\mu\text{m/h}$ 였고, Raman 스펙트럼으로부터 계산한 반가폭(FWHM)은 10.1 cm^{-1} 였다. 기초연구에서 반응관압력 40 torr, 메탄농도 4 %에서 성장시킨 다이아몬드막

의 성장율이 약 1.4 $\mu\text{m/h}$ 이고, 반가폭이 5 cm^{-1} 인 것⁷⁾에 비하면 막 성장율은 약 2배로 증가되었지만, 다이아몬드 피크의 반가폭도 2배로 증가되었다. 일반적으로 다이아몬드의 저압기상합성법에서 반응관압력이 증가되고, 수소에 대한 메탄의 농도가 낮아지면, 다이아몬드막의 질(quality)이 높아지지만, 본 실험에서 다이아몬드질이 낮아진 것은 빠른 막성장율로 인한 다이아몬드결정의 결함과 무질서에 기인된 것으로 생각된다.

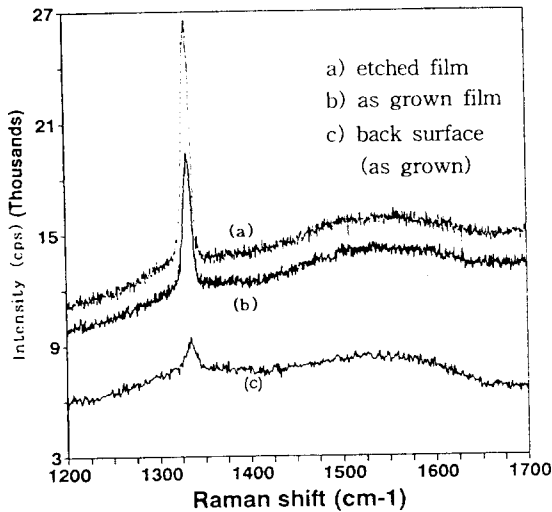


그림 5. 다이아몬드막(그림 2)의 Raman스펙트럼
Fig. 5. Raman spectrum of the diamond films shown in fig. 2.

그림 6은 다이아몬드막의 뒷면(실리콘기판 쪽의 면)의 Raman 스펙트럼을 나타낸 것이다. 1335 cm^{-1} 의 예리한 피크는 다이아몬드 피크이고, 1550 cm^{-1} 부근의 완만한 피크는 비다이아몬드상 탄소성분의 피크이다. Raman 분광에서 Raman 선의 파수는 입자의 결정입계가 작아지면 낮은 쪽으로 이동하고(blue shift), 입자에 응력이 가해지면 높은 쪽으로 이동한다(red shift). 따라서 1355 cm^{-1} 의 작은 피크는 1580 cm^{-1} 에 나타나는 흑연피크가 미결정으로 인하여 낮은 쪽으로 이동한 비결정 흑연의 피크로 생각된다. 또한 다이아몬드막의 표면에서는 1332 cm^{-1} 에 다이아몬드 Raman 선이 나타났지만, 뒷면에서는 1335 cm^{-1} 로 즉 높은 쪽으로 이동(red shift)된 것으로 보아, 초기에 성장된 다이아몬드 결정은 상당한 응력을 받고 있다고 생각된다. 그림 2(c)의 뒷면의 표면형태와 그림 3(d)의 뒷면을 예칭한 표면형태 및 그림 6의 Raman 스펙트럼을 연관시켜보면, 성장초기에는

비다이아몬드상 탄소성분이 매우 많은 비정질의 구형 입자가 형성되고, 이들 구형입자에서 다이아몬드의 핵이 성장되며, 성장시간이 경과함에 따라 주상으로 성장되는 것으로 생각할 수 있다.

주상으로 성장된 다이아몬드막이 집합조직

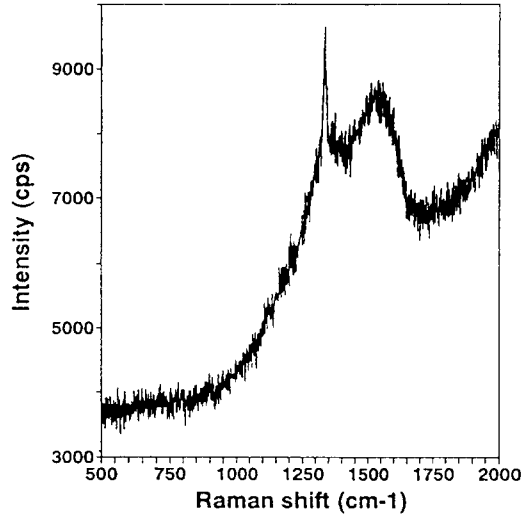
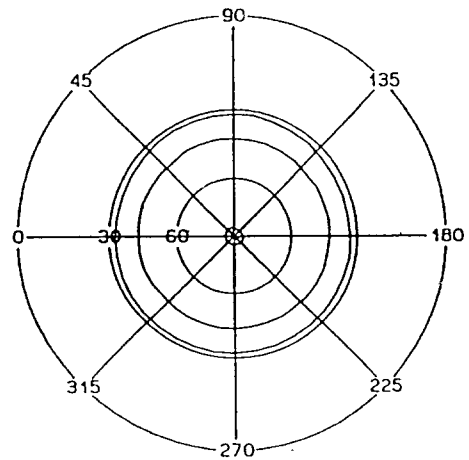


그림 6. 다이아몬드막(그림 2-c)의 Raman스펙트럼
Fig. 6. Raman spectrum of the diamond film shown in fig. 2-(c).



File: Z00052.PFG
Sample: DIA60(400-111)
20-MAR-95 17:21:50
H= 1 K= 1 L= 1

그림 7. 다이아몬드막(그림 2-a)의 X-선 극점도
Fig. 7. X-ray pole figure of the diamond film shown in fig. 2-(a).

(texture)으로 구성되어 있는지 확인하기 위하여 극점도법(X-ray pole figure method)을 적용하였다. 그림 7은 측정된 극점도(pole figure)를 나타낸 것이다. 다이아몬드 결정들이 바둑판과 같이 규칙적으로 배열되어 있다면, 4회대칭(4-fold symmetry)의 강도로 나타나게 되겠지만, 다이아몬드 결정들이 무질서하게 분포되어 있기 때문에 방위에 관계없이 동심원으로 나타났다. 따라서 (100)면의 단결정 실리콘기판 위에 성장된 다이아몬드막은 (100)면으로 배향되어 있지만, 헤테로에피택셜 성장이 아닌, 섬유집합조직(fiber texture)의 다이아몬드다결정이다.

4. 결 론

수소유량 50 sccm, 반응관압력 60 torr, 수소에 대한 메탄농도 3 %, 마이크로파전력 950 W 및 기판온도 900 °C의 조건하에서 기판에 바이어스 전압을 인가하지 않은 종래의 MWPECVD법으로 #24의 SiC분말로 연마한 실리콘단결정 (100)기판 위에 20시간 성장시킨 다이아몬드막은 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM), X-선 회절장치 및 Raman 분광기로 관측한 결과 (100)면으로 배향된 섬유집합조직의 다이아몬드막임을 알 수 있다. 또한 고농도로 성장된 다이아몬드막의 미세구조 관찰에는 산소 플라즈마에 의한 에칭법이 매우 유용하다.

※ 본 연구는 영진전문대학 교내 연구지원비에 의해 이루어졌음.

참 고 문 헌

1. M. W. Geiss, "Growth of Device-Quality Homoepitaxial Diamond Thin Films", Mat. Rec. Soc. Symp., Proc., Vol. 162, pp.15-22, 1990.

2. G. Sh. Gildenblat, S. A. Grot, C. W. Hatfield, C. R. Wronski, A. R. Badzian, T. Badzian and R. Messier, "Electrical Properties of Homoepitaxial Diamond Films", Mat. Rec. Soc. Symp., Proc., Vol. 162, pp.297-302, 1990.

3. D. Narducci and J. J. Cuomo, "Electrical Behavior of Diffused Impurities in Diamond Single Crystals", Mat. Rec. Soc. Symp., Proc., Vol. 162, pp.365-369, 1990.

4. 犬塚直夫, 다이아몬드薄膜, 共立出版, pp. 73-77, 1990.

5. P. Southworth, D. S. Buhaenko, P. J. Ellis, C. E. Jenkins and B. R. Stoner, "Growth of Oriented Diamond Films on Silicon Substrates", Diamond Materials, Proc. Vol. 93-17, pp.87-92, 1993.

6. H. I. Fusser, M. Roser, M. Hartweg, R. Zachai, X. Jiang and C. P. Klages, "Some Aspects of Heteroepitaxy for Diamond Film Growth", Diamond Materials, Proc., Vol. 93-17, pp.102-110, 1993.

7. 박재철, 박상현, "마이크로파 플라즈마 화학기상성장법에 의해 (110)면으로 배향된 다이아몬드막의 합성", 전기.전자재료학회지, Vol. 9, No. 3, pp.270-276, 1996.

8. C. Hata, M. Kamo and Y. Sato, "Texture of Vapor Deposition Diamond Films as Revealed by Plasma Etching", 1st Inter. Conf. on the New Diamond Sci. and Tech., P2-13, pp.116-117, 1988.

저자소개



박재철

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.



김병상

1959년 12월 29일생. 1983년 경북대 공대 전자공학과 졸업. 1987년 동 대학교 대학원 졸업(석사). 1985년 8월-1993년 2월 한국전자(주) 종합연구소 반도체 연구실 선임연구원. 1993년 3월-현재 영진전문대학 전자과 조교수.