

MWPECVD에 의한 박막의 합성과 방사선 검출 특성에 관한 연구

— A study on Synthesis and Radiation Detector Fabrication
of Thin Films by MW Plasma CVD —

마산대학 방사선과 · 경남대학교 전기전자공학부*

구효근 · 이덕규 · 송재홍 · 노경석 · 박상현*

— 국문요약 —

방사선검출기에 사용되는 다이아몬드는 그 비저항이 $10^{12}[\Omega\text{cm}]$ 로 매우 크기 때문에 고전압 하에서도 누설전류가 매우 작아 실리콘과 달리 $p-n$ 접합을 하지 않고 바로 고전압을 걸 수 있는 이점이 있다. 또한 절연과괴 전압이 매우 크기 때문에 이동속도가 포화되는 전압까지 올릴 수 있다. 이 결과 다이아몬드 내에서의 전하 이동속도는 실리콘의 최대속도보다 약 20배 정도 빠르다. $200[\mu\text{m}]$ 두께의 박막을 통해 전하가 모두 수집되는 시간은 불과 $1[\text{ns}]$ 정도이다. 이상과 같이 독특한 다이아몬드의 성질을 이용하여 방사선검출기에 사용되는 물질로 파괴계수형 전리조나 분광계, 열형광선량계, 형광검출기 그리고 핵방사선검출기 등에 사용된다.

본 연구에서는 마이크로파 플라즈마 CVD법으로 $\text{CH}_4 - \text{H}_2 - \text{O}_2$ 계로부터 폴리브덴기판 위에 100시간 동안 성장시킨 결과 약 $100[\mu\text{m}]$ 의 두께를 가진 결정성이 좋은 방사선검출기용 다이아몬드막을 성장시킬 수 있었고, X-선 방사선량에 따른 방사선검출기의 전류파형을 측정한 결과 방사선량에 따라 전류가 증가됨을 알 수 있었다.

I. 서 론

다이아몬드가 가지는 넓은 에너지 밴드 갭, 가시광선 영역의 광학적 투명성, 적은 누설전류, 고온영역에서의 적은 잡음, 고전계에서의 전계강도를 높일 수 있다. 그리고 낮은 유전상수, 방사선에 대한 내구성이 크고, 높은 캐리어 이동과 포화속도, 화학적 내구성, 여러 환경요인에 대한 긴 수명, 또한 낮은 원자번호 등 다이아몬드만이 가지는 독특한 성질 때문에 방사선검출기에 응용할 수 있다¹⁾.

다이아몬드막은 α 입자, 전자, 파이온(pion) 등과 같은 이온방사선, UV, X-선, γ -선 등과 같이 $5.5[\text{eV}]$ 보다 더 큰 에너지를 갖는 전자기적 방사선 또는 다른 높은 에너

지 입자들의 검출에 사용될 수 있다. 다이아몬드의 높은 포화캐리어속도($>10^7[\text{cm/s}]$)와 이동도($1,600\sim 2,200[\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}]$)로 인하여 다이아몬드의 방사선검출기는 빠른 속도와 높은 계수율로 동작이 가능하고 냉각시켜야만 하는 게르마늄 검출기에 비하여 높은 온도에서의 동작이 가능하다. 다이아몬드의 낮은 원자번호는 열화의 확률이 낮기 때문에 선량계에 대하여 바람직 하지만 다이아몬드막의 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. 다이아몬드검출기 구조는 간단하고, 방사선에 강하고, 만들기 쉬우며, 가시광선

에는 무관하며, 빠른 속도로서 동작이 가능하다^{2~4)}. 이상과 같이 독특한 다이아몬드의 성질을 이용하여 방사선검출기에 사용되는 물질로 파고계수형 전리조나 분광계, 열형광선량계, 형광검출기 그리고 핵방사선검출기 등에 사용된다.

본 실험에서는 H₂-CH₄-O₂계로부터 몰리브덴기판 위에 100시간 동안 성장시킨 후, 기판으로부터 떼어낸 다이아몬드막으로 방사선검출기를 제작하고, 방사선을 조사하였을 때 다이아몬드검출기에 흐르는 전류의 변화를 조사하였다.

II. 실험장치 및 방법

실험에 사용한 마이크로파 플라즈마 CVD장치는 Fig. 1과 같다. 사용주파수는 2.45[GHz], 정격출력은 1.5[kW]이다. 석영 반응관은 직경 50[mm], 길이 400[mm]이며, 기판지지대의 상부는 25[mm]의 Si₃N₄로 되어 있고, 하부는 25[mm]의 스텐레스봉이며, 내부에 냉각수가 순환하게 되어있다. 원료가스로는 CH₄, H₂ 및 O₂를 사용하였으며, 반응관에 유입되는 가스의 유량은 MFC로 조절하였고, 반응관내의 압력은 디지털진공계로 측정하였다. 기판으로는 실리콘웨이퍼(100)면을 사용하였고 이것을 18×18[mm]로 절단한 후 1[μm] 다이아몬드페스트(diamond paste)로 연마하여 사용하였으며 특히 입자성장물을 조사하기 위해서는 무연마한 실리콘웨이퍼(100)를 사용하였다. 기판의 온도는 광고온계로 측정하였다. 합성된 다이아몬드박막의 표면형태와 박막의 성장률은 주사형전자현미경(scanning electron microscope, Topcon, ABT-32)

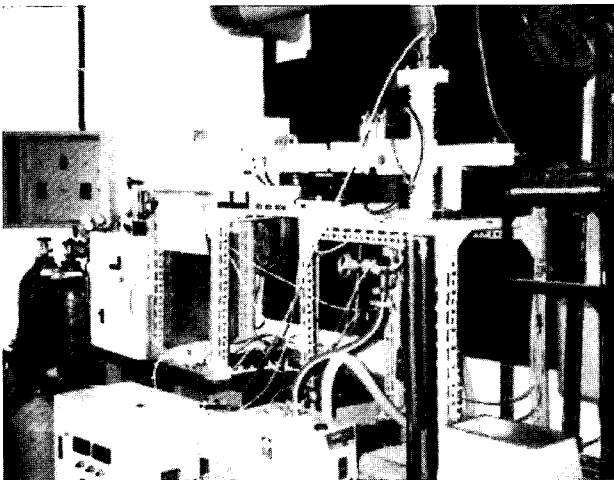


Fig. 1. Schematic photograph of MW plasma system

으로 계산하였으며, 석출물의 결정성 평가는 라만 분광기(Raman Spectrophotometer, SPEX-1640), 광투과율은 FT-IR Raman Spectrophotometer(Bruker)로 분석을 하였다.

III. 실험결과 및 고찰

본 실험에서는 방사선검출기에 사용하기 위하여 2.45[GHz], 1.5[kW] 마이크로파 플라즈마 CVD장치를 사용하였다. 메탄-수소-산소의 혼합가스로부터 다이아몬드막을 성장시켰다. 두께가 100[μm] 이상인 다이아몬드 박막을 성장시키기 위하여 몰리브덴 기판을 사용하고, 결정성이 좋은 다이아몬드가 성장될 수 있도록 CH₄(3N), H₂(6N), 산소(5N)를 원료가스로 하고, 수소의 유량은 100[scm] 메탄의 유량은 0.3[scm]으로 하고, 반응관 압력을 40[torr]로 유지하고, 마이크로파 전력을 1,000[W]로 인가하여, 기판의 온도를 약 1,050~1,060[°C]로 유지하면서 100시간 성장시킨 다이아몬드막의 표면형태와 단면사진을 Photo 1에 나타내었다.

100시간 성장된 다이아몬드 박막의 표면(a)은 (111)면이 매우 발달하였고, 몰리브덴기판 위에 성장된 다이아몬드막은 기판과의 부착력이 거의 없어서 쉽게 분리되었다. 다이아몬드막의 두께는 약 98~111[μm]로 보이며⁵⁾, 성장률은 약 1.0~1.1[μm/hr]로 실리콘기판에서의 성장률 0.65~0.74[μm/hr]보다 매우 높게 나타났다. 성장률의 증가는 기판의 영향인지, 기판온도에 의한 영향인지 현재로서는 명확하지 않다.

Fig. 2는 몰리브덴기판 위에 100시간 성장된 다이아몬드막의 결정성을 XRD로 측정한 X-선 회절도이며, 천연 다이아몬드의 격자면 간격의 감도비가 2.060 : 1.261 : 1.075 : 0.8916 : 0.8182[Å] = 100 : 25 : 16 : 8 : 16[%]인데 비하여 성장된 다이아몬드 막에서는 2.0654 : 1.2627 : 1.0795 : 0.8943 : 0.8201[Å] = 100 : 27.3 : 9.1 : 4.0 :

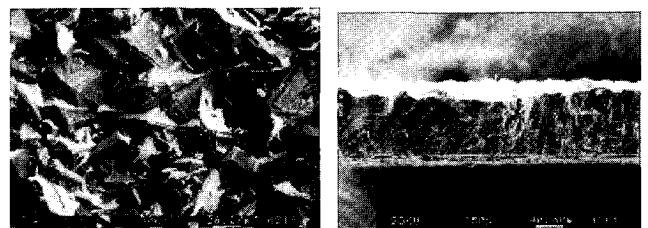


Photo 1. Cross sectional SEM photography of diamond films deposited on Mo substrate for 100 hours

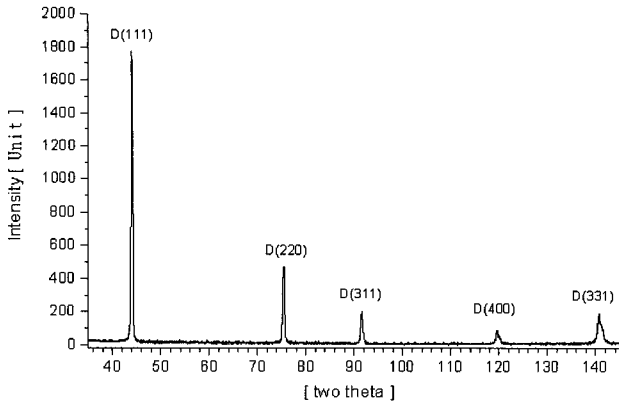


Fig. 2. XRD patterns of diamond films deposited on Mo substrate for 100 hours

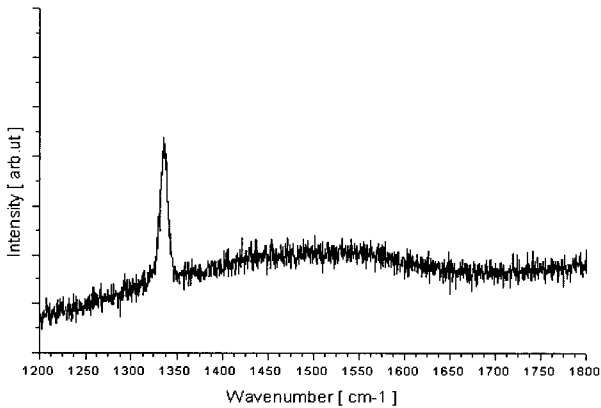


Fig. 3. Raman spectrum of diamond films deposited on Mo substrate for 100 hours

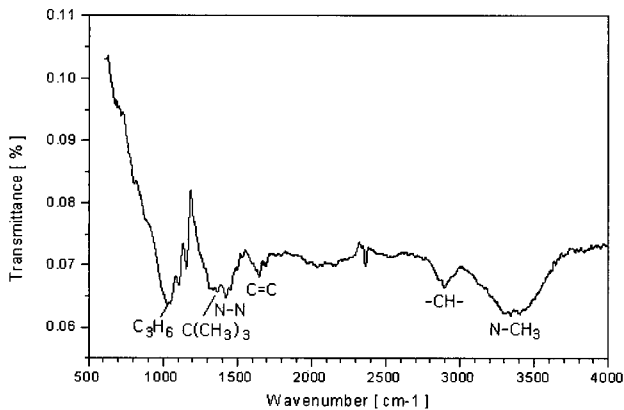


Fig. 4. FT-IR Spectrum of diamond films deposited on Mo substrate for 100 hours

9.1[%]로 계산되었으며, 이는 Photo 2의 다이아몬드막의 표면형태와 일치하는 것이다. 43.91도의 D(111) 피크의 반가폭[2θ]은 0.309도로 매우 적게 나타났다.

Fig. 3은 몰리브덴기판 위에 100시간 동안 성장된 다이아몬드막의 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다. 1,335.8 [cm⁻¹]에 다이아몬드의 라만선이 나타났으며, 1,500[cm⁻¹] 부근에 미약하고 매우 완만한 피크로 보아 다이아몬드막 표면에 비정질성분이 조금 있는 것으로 판단되며 1,335.8 [cm⁻¹]에 다이아몬드선이 나타난 것은 실리콘기판 위에 100시간 성장된 다이아몬드막의 1,336.2[cm⁻¹]에 비하여⁵⁾ 0.4[cm⁻¹]가 적게 변위 하였다. 따라서 장시간 다이아몬드막을 성장시키는 경우, 다이아몬드 막내의 잔류응력을 줄이기 위해서는 실리콘기판보다는 몰리브덴기판을 사용하는 것이 좋다고 생각할 수 있다.

Fig. 4는 몰리브덴기판 위에 100시간 성장시킨 다이아몬드막, 즉 Photo 1의 다이아몬드막의 적외선 투과율을 FT-IR로 측정한 것이다. 1,028.9[cm⁻¹]에 시크로프로판의 흡수, 1,157.8, 1,105.8[cm⁻¹]에 C-H면 내변각 및 벤젠핵치환에 의한 흡수, 1,366.8[cm⁻¹]에 C(CH₃)₃에 의한 흡수, 1,424[cm⁻¹]에 N-N=O에 의한 흡수, 2,042.2 [cm⁻¹]에 CN에 의한 흡수, 2,516.5[cm⁻¹]에 =NH에 의한 흡수, 2,897.8[cm⁻¹]에 -CH-에 의한 흡수, 3,344.0 [cm⁻¹]에 N-CH₃, 또는 N-H에 의한 흡수피크가 있는 것으로 보인다. 다이아몬드막에서 7.5~12[μm] 영역에서의 흡수가 존재하고, 또한 질소의 흡수가 존재하므로 몰리브덴기판 위에 성장된 다이아몬드막은 Type Ib의 다이아몬드인 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 제작된 방사선검출기의 구조와 측정회로를 나타낸 것이다. 다이아몬드검출기는 그림에 나타낸 것과 같이 전극으로 고순도의 구리판을 사용하였으며, M-I-M (metal-insulator-metal) 구조로 하였다. 방사선 장치로서는 CHOONGWAE medical사의 High frequency inverter type을 사용하여 방사선을 조사하였다. 신호원으로는 100[kHz] 함수발생기(FG 8002)를 사용하였고, V_{p-p}가 15[V]인 정현파를 인가하였다. 검출기에 흐르는 전류를 증폭하기 위하여 이득(gain)이 10⁵인 EG&G (U.S.A)사 I-V 증폭기를 사용하였고, I-V 증폭기의 출력 파형은 Tektronix(TDS 3052)사 DPO(digital phosphor oscilloscope 500[MHz])로 파형을 측정하였다.

Fig. 6은 방사선 발생기의 가속전압을 40[kVp], 조사시간을 0.5[sec]로 고정하고, X-선관에 인가되는 전류를 25~200[mA]로 변화시켰을 때 발생하는 방사선량을 제작된 방사선검출기에 조사하여 검출기에 흐르는 전류의

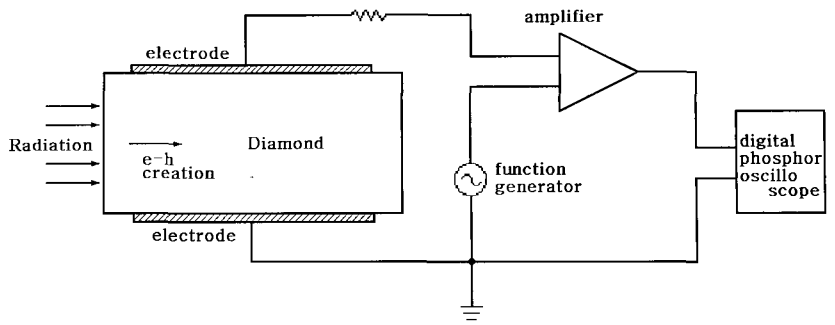
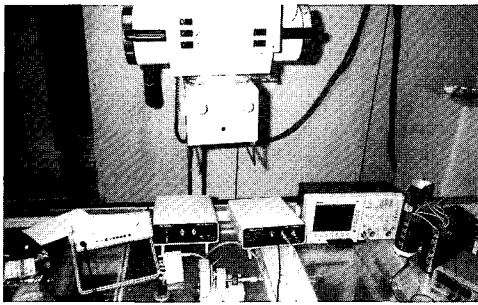


Fig. 5. Schematic diagram of diamond detector for radiation

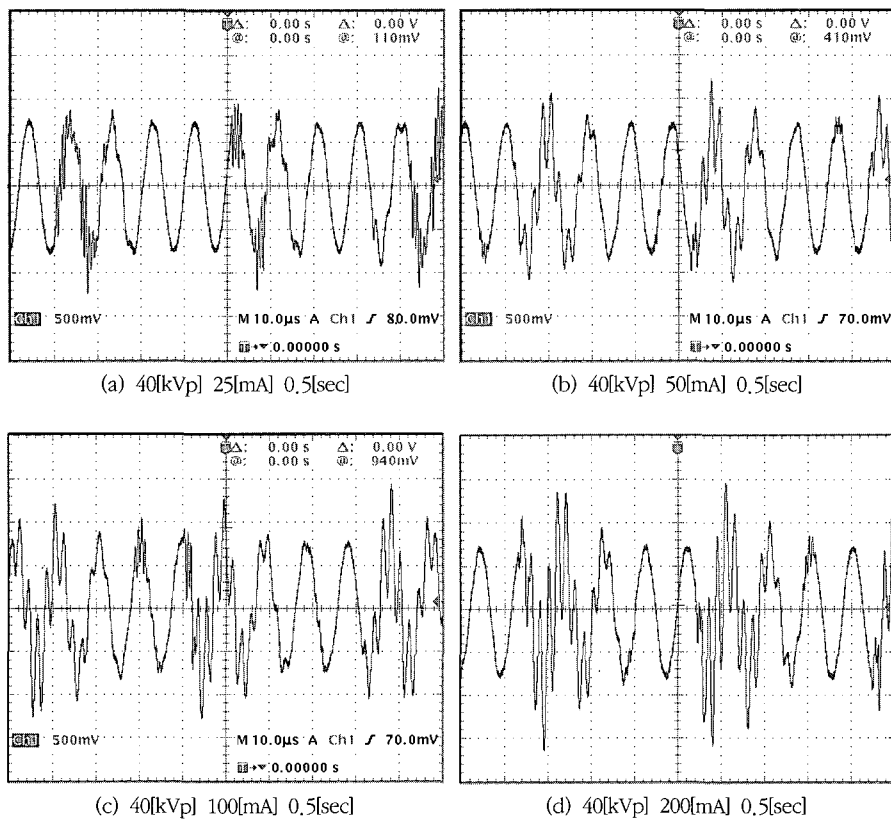


Fig. 6. Discontinuous current waveforms as dose of radiation

파형을 측정하는 것이다. 다이아몬드는 5.5[eV] 이상의 에너지에서는 빠른 속도와 높은 계수율로 동작이 가능하기 때문에 X-선관에 인가되는 전압에는 영향이 없었다.

(a)는 X-선관의 전류를 25[mA], (b)는 50[mA], (c)는 100[mA], (d)는 200[mA]로 하였을 때 다이아몬드 방사선검출기에 흐르는 전류의 파형을 나타낸 것이다. X-선관에 인가되는 전류(방사선량)를 증가시키면 따라 방사선검출기에 흐르는 전류가 증가됨을 알 수 있었다. 이는 다

이아몬드를 지나는 입자가 에너지를 잃게되고 그 에너지에 비례하여 다이아몬드 내에 전자 정공의 쌍을 만들어 내게된다.

이 전하들은 전기장에 의해 양쪽 전극으로 이동하며 이들의 이동에 의해 전극에 전기신호를 발생하게 된다. 전하가 이동하면 그 신호의 크기는 전하의 총 이동 거리에 해당하는 전하수집거리 d 에 비례하며, d 는 외부 전기장 E , 이동도 μ , 전하 평균수명 τ 의 곱으로 나타낼 수

있다. 전체 생성된 전하를 Q , 다이아몬드의 두께를 t 라 하면 수집된 전하 q 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$q = Qd/t$$

$$d = \mu\tau E$$

즉 전하수집 효율은 d 에 바로 비례함을 알 수 있으며 τ 가 충분히 크면 모든 전하를 수집함을 알 수 있다.

따라서 다이아몬드의 우수한 성질과 선량변화에 따른 다이아몬드 방사선검출기에 흐르는 전류가 비례하여 증가하는 것을 알 수 있기 때문에 방사선 직업종사자의 개인피폭 관리나 환경 방사선측정을 위한 방사선검출기로 응용하는데 기초자료로 활용할 수 있을 것이다.

IV. 결 론

2.45[GHz], 1.5[kW] 마이크로파 플라즈마 CVD장치를 이용하여 메탄-수소-산소의 혼합가스로부터 폴리브덴기판 위에 100시간 동안 성장시켜 다이아몬드 막의 특성을 조사하였다. 그리고 성장된 박막으로 방사선검출기를 제작하고 방사선을 조사했을 때 다이아몬드 검출기에 흐르는 전류의 변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

마이크로파 플라즈마 CVD법으로 $CH_4-H_2-O_2$ 계로부터 폴리브덴기판 위에 100시간 동안 성장시킨 결과 약 100[μm]의 두께를 가진 결정성이 좋은 방사선검출기용 다이아몬드막을 성장시킬 수 있었다. 그리고 X-선 방사선량에 따

른 방사선검출기의 전류파형을 측정된 결과 방사선량에 따라 전류가 증가됨을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2003학년도 마산대학 교내연구비 지원에 의하여 연구된 것임을 밝히며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. 김선기, 명성숙, 이무현 등 : Korean Applied Phy., "CVD 다이아몬드 검출기 개발" Vol. 7, No. 6. 510-516, 1994.
2. E. A. Burgemeister : "Radiation detectors made from diamonds", Phy., 111B 319, 1981.
3. D. R. Kania, M. I. Landstrass, M. A. Plano, L. S. Han : "Diamond radiation detectors", Dia. and Rel. Mat. 2 1012-1019, 1993.
4. E. A. Konorova and S. F. Kozlov : "Nuclear Radiation Detectors made of Diamonds", Soviet Phy. -Semiconductors 4(10), 1600, 1981.
5. 박상현, 구효근, 박재운 등, "장시간 성장된 다이아몬드 막", 대한전기학회, 전기재료연구회 및 방전·고전압 연구회, 춘계학술발표회 논문집, 162-164, 1999.

• Abstract

A study on Synthesis and Radiation Detector Fabrication
of Thin Films by MW Plasma CVD

Hyo-Geun Koo · Duck-Kyu Lee · Jae-Heung Song · Kyung-Suk Noh · Sang-Hyun Park*

*Dept. of Radiology, College Masan · Dept. of Electronic & Electrical Engineering, Kyungnam University**

Synthesis diamond films have been deposited on the molybdenum substrates using an microwave plasma enhanced chemical vapor deposition method. The effects of deposition time, surface morphology, infrared transmittance and Raman scattering have been studied. Diamond deposited on molybdenum substrate for 100 hours by MW plasma CVD from CH_4 - H_2 - O_2 gas mixture had good crystallinity with 100[μm] thickness needed for radiation detector. Diamond radiation detector of *M-I-M* type was made and the current of radiation detector was increased by increasing X-ray dose.

Key words : radiation detector, Raman spectrum, XRD