

## CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>계로 부터 성장된 Diamond박막의 Raman spectra

구효근\* 박승태\* 최종규\* 박상현\* 박재철\*\*

\*경남대학교 전기공학과, \*\*영진전문대학 전자과

### Raman spectra of Diamond thin film grown from CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> system

H.K.Geun\*, S.T.Park\*, J.G.Cho\*, S.H.Park\* and J.C.Park\*\*

\*Dept.of Elec.Eng. kyung-nam univ.

\*\*Dept.of Electronics Yeung-Jin Junior College

#### Abstract

Diamond thin films were deposited on Si substrate from CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> system by MWPECVD at the condition of power of 800W, pressure of 80torr, H<sub>2</sub> flow rate of 75~81sccm, O<sub>2</sub> flow rate of 0~3.8sccm, CH<sub>4</sub> flow rate of 4.8~9sccm, substrate temp. of 950~1010°C and deposition time of 5hr. The deposited films were characterized by SEM, XRD and Raman spectroscopy. The growth rates of thin films and particles was measured. Good quality were synthesized at 40% of oxygen concentration with 6% of fixed methane concentration. and at 50% its deposition rates were 2.4μm/h respectively As oxygen concentration increased, it was known that the broad peak of 1350 cm<sup>-1</sup> was shifted to 1332cm<sup>-1</sup> due to etching of carbon component.

#### 1. 서 론

저압기상합성법에 의한 다이아몬드합성에는 열CVD법과 플라즈마CVD법이 주로 사용되고 있으며 글로우방전을 이용하는 고주파 플라즈마CVD법과 마이크로파 플라즈마CVD법(MWPECVD)은 저온플라즈마에 속하며, 마이크로파여기 플라즈마는 고주파여기 플라즈마에 비하여 극부적으로 강력한 플라즈마를 발생시킬 수 있고, 원자종을 생성시키는 데 적절한 방법으로써 근래에 와서 다이아몬드합성에 많이 이용되고 있다. 저압기상합성법에 의한 다이아몬드합성에 있어서 수소(H<sub>2</sub>)에 대한 메탄(CH<sub>4</sub>)의 농도가 증가할수록 박막의 증착속도는 어느정도 증가한다.<sup>1)</sup> 이때 다이아몬드와 함께 성장되는 비다이아몬드상 탄소(흑연, 카본블, 비정질탄소)를 애칭시키기 위하여 반응가스로서는 탄소원-수소의 혼합가스가 일반적으로 사용되고 있으며, 원자상 수소가 비다이아몬드상 탄소를 애칭시키는 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup> 열필라멘트CVD법으로 Hirose<sup>3)</sup> 등은 합산소유기화합물과 수소의 혼합가스를 탄소원으로 하여 다이아몬드박막의 성장속도와 산소농도와의 관계에 관해 연구하였고 MWPECVD법으로는 Chen<sup>4)</sup> 등이 CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-CO, H<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>의 혼합가스로부터 다이아몬드박막을 성장시켰

고, Gicquet<sup>5)</sup> 등은 CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>계에 O<sub>2</sub>를 첨가 시켰을 때 다이아몬드순도, 표면형태, 백밀도에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

본 연구에서는 MWPECVD방법을 사용하여 메탄과 수소(CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>)의 혼합가스로 부터 실리콘기판 위에 다이아몬드를 성장시킬 때, 산소첨가에 따른 박막의 표면형태, 박막의 성장을 및 결정학적 평가에 미치는 영향을 조사하고 최적상태에서의 메탄에 대한 산소의 농도(O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)를 구하였다.

#### 2. 실험 방법

실험에 사용한 반응장치의 계략도는 Fig.1과 같다. 주파수는 2.45GHz, 전력은 1.5Kw 마이크로웨이브 플라즈마 CVD장치를 사용하였다. 석영반응관은 직경 50mm, 길이 400mm이며, 기판지지대의 상부는 25mm의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 되어 있고, 하부는 25mm의 스테레스볼이며, 내부에 냉각수가 순환하게 되어있다. 원료가스로는 CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> 및 O<sub>2</sub>를 사용하였으며, 반응관에 유입되는 가스의 유량은 MFC(mass flow controller, Ueshima,5850TR)로 조절하였고, 반응관내의 압력은 디지털진공계(OKANO,VA-2076)로 측정하였다.

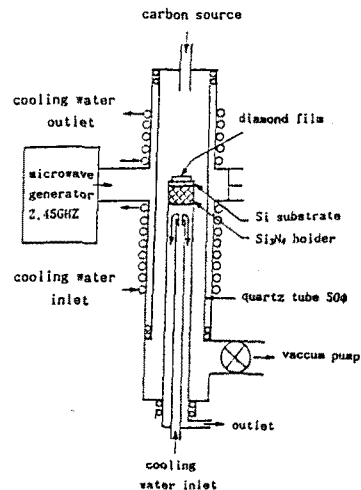


Fig.1 Schematic diagram of the experimental equipment.

기판으로는 실리콘웨이퍼(100)면을 사용하였고 이것을 18X 18mm로 절단한 후 1 $\mu$ m 다이아몬드페스트(diamond paste)로 연마하여 사용하였으며 특히 입자성장율을 조사하기 위해서는 무연마한 Si웨이퍼(100)를 사용하였다. 기판의 온도는 광온계(Minolta,TR-630)로 측정하였다. 실험에 사용한 조건은 마이크로파전력 800W, 반응관압력 80torr, 수소유량 75~81sccm, 산소유량 0~3.8sccm, 메탄유량 4.8~9.0sccm, 기판온도 950~1010 $^{\circ}$ C로 하였으며 반응시간 5hr으로 하였다. 석출된 박막의 표면형태와 박막의 성장율은 급속현미경과 주사형전자현미경(SEM)으로 촬영하여 계산하였으며, 석출물의 평가는 SEM에 의한 표면관찰, X-선 회절법(XRD) 및 Raman 분광법에 의한 분석을 하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

일반적으로  $CH_4-H_2$  혼합가스로부터 MWPECVD법으로 실리콘기판 위에 다이아몬드박막을 성장시킬 때 수소에 대한 메탄의 농도가 3%정도로 높아지게되면 (100)면으로 포워된 구상의 입자가 석출되고, 메탄의 농도가 더욱 증가되면 다이아몬드의이외 흑연상탄소등 비다이아몬드상 탄소가 동시에 성장된다. 다이아몬드와 동시에 석출되는 비다이아몬드상 탄소를 애정시키기 위하여 소량의 산소를 첨가시킬 때 메탄에 대한 산소농도를 결정하기 위하여, 메탄에 대한 산소농도 변화시키면서 실리콘기판 위에 다이아몬드박막을 성장시켰다. Fig.2는 메탄을 6%로 고정하고 산소를 0%, 20%, 40%, 60%, 70% 및 80%로 농도변화시켰을 때 다이아몬드박막과 입자의 표면형태를 나타낸 SEM사진이다. 산소를 첨가하지 않은 박막(a)에서는 결정이 생성되지 않고 표면은 검은 carbon막으로 덮여있었고, 산소를 20%첨가(b)하였을 때 미립결정의 응집체 형상의 박막 표면형태를 나타내었다. 산소를 더욱 증가시킨 40%에서의 박막(c)는 (110)면이 많이 보이며, 60%첨가시에는 다이아몬드 결정면이 뚜렷한 결정성이 좋은 박막(d)를 관찰할 수 있고, 70%첨가시에는 60%첨가시 보다 grain size가 작은 박막(e)을 얻을 수 있었으며, 산소를 더욱 증가시킨 80%에서의 박막(f)은 거의 생성되지 않았다. 이때 무연마 Si(100)웨이

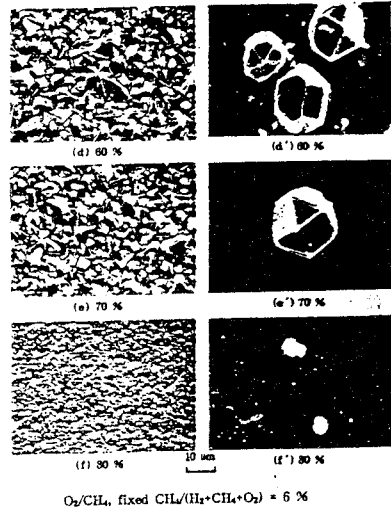


Fig.2 SEM photographs of the diamond films and particles showing how morphology varies with added oxygen concentration.

퍼 위에 성장된 입자들을 살펴보면 0%에서는 (100)면을 갖는 구형입자(a')의 형태를 나타냈으며, 산소를 20%첨가하였을 때는 (100)면이 더욱 발달하고 구의 외형은 cubo-octahedral 입자(b')의 형태를 갖추기 시작하였으며, 40%첨가시에는 (111)면과 (110)면이 발달한 cubo-octahedral 입자(c')들이 형성 되었다. 60%첨가에서의 입자는 작고 결정성이 매우 좋은 20면체인 쌍정의 cubo-octahedral 입자(d')를 나타내었고, 70%에서는 입자(e')의 생성이 현저히 감소 하였다. 그리고 산소를 더욱 증가시켜 80%에서는 산소의 애칭에 의하여 입자(f')는 아주 작은 구형입자가 되는 것을 관찰할 수 있었다. Fig.3은 메탄을 6%로 고정하였을 때 산소첨가 효과에 따른 다이아몬드박막의 Raman spectra변화를 나타낸것이다. 산소의 농도가 0%, 20% 및 40%로 증가됨에 따라 1350 $cm^{-1}$ 부근의 피크는 1332  $cm^{-1}$ 로 blue shift함을 알 수 있었고, 1580 $cm^{-1}$ 부근의 흑연피크는 1500 $cm^{-1}$ 부근으로 blue shift됨을 알 수 있었으며 50%에서는 미결정흑연, 흑연상탄소 및 비정질탄소가 거의 보이지않는 양질의 다이아몬드를 얻을 수 있었으며, 산소를 더욱 증가시킨 60%에서는 다이아몬드 피크의 intensity가

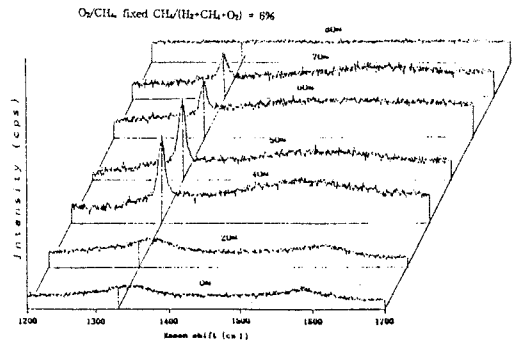
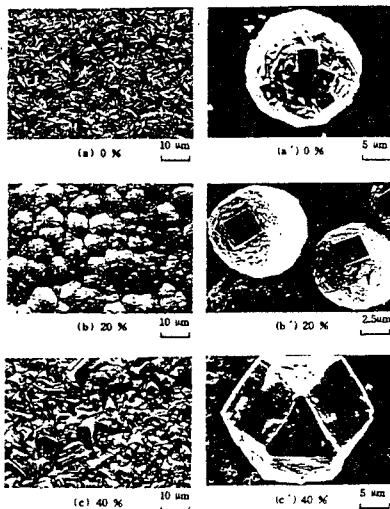


Fig.3 Raman spectra of diamond films as a function of the  $O_2/CH_4$  concentration.

감소하기 시작하여 80%에서는 거의 막이 형성되지 않았다. Fig.4은 메탄농도를 6%로 고정했을 때 산소의 농도변화에 따른 Fig.2막막의 XRD분석결과를 나타낸 것이다. 산소를 첨가하지 않은 0%에서는 D(111)피크만 나타났고, 산소를 첨가한 막에서는 D(111), D(220) 및 D(311)면의 피크가 나타났으며, 산소의 농도를 20%, 40%로 증가함에 따라 D(111)면의 피크 intensity는 증가 하였으나, 산소의 농도를 60%, 70%로 더욱 증가시키면 D(111)면의 intensity는

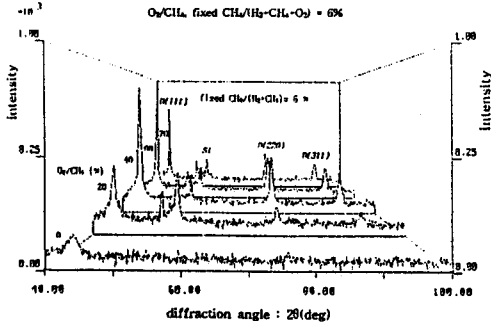


Fig.4 XRD pattern of diamond films as a function of the  $O_2/CH_4$  concentration.

감소하나 결정화도는 좋은 것으로 나타났다. Fig.5는 메탄을 6%로 고정하고 산소의 농도를 증가시켰을 때 Raman spectra로부터  $I(1332cm^{-1})/I(1580cm^{-1})$ 값을 intensity비를 나타낸 것이다. Fig.3의 Raman spectra로부터 구한  $I(1332cm^{-1})/I(1580cm^{-1})$ 는 산소를 증가됨에 따라 50%첨가시에 가장 양질의 다이아몬드를 얻을 수 있었고, 그 이상에서는 도리어 감소하였다. 이는 산소첨가에 의해서 비다이아몬드상 탄소물 에칭하여 좋아지고, 50%이상에서는 비정질성분의 다이아몬드 에칭되기 때문이다. 이때의 성장율은 산소를 증가함에 따라 40%에서 최대성장율 2.4 $\mu m/hr$ 였고 산소를 더욱 증가함에 따라 성장율은 감소하여 80%에서

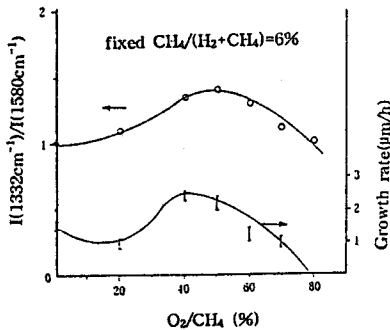


Fig.5  $I(1332cm^{-1})/I(1580cm^{-1})$  of Raman spectra and growth rate of diamond films as a function of the  $O_2/CH_4$  concentration.

는 막이 전혀 생성되지 않았다. Hirose등의 연구결과에서는  $CH_4/H_2=2\%$ 로 고정하고  $O_2/CH_4=25\%$ 첨가시에 최대성장율을 얻었고, C.Chen등의 연구결과에서는  $CH_4/H_2=3\%$ 로 고정했을 때  $O_2/CH_4=30\%$ 첨가시에 최대성장율을 얻었다.

본 연구에서는  $CH_4/H_2=6\%$ 로 고정했을 때  $O_2/CH_4=40\%$  첨가시에 2.4 $\mu m/hr$ 의 최대성장율을 나타냈다. 이러한 실험 결과를 비교해 볼 때  $CH_4/H_2$ 농도가 높을 수록  $O_2/CH_4$ 의 농도를 높여야 최대성장율을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

MWPECVD법으로  $CH_4-H_2-O_2$ 계로부터 Si기판 위에 다이아몬드의 박막을 성장시키고, 성장된 다이아몬드박막과 입자들의 표면형태를 SEM, XRD, Raman spectroscopy로 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1)  $CH_4-H_2$ 계에 적당한 양의 산소를 첨가하면 비다이아몬드 성분(흑연, 카루빈, 비정질탄소)은 에칭되어 다이아몬드박막 성장율은 증가되고,  $CH_4/H_2$ 의 농도가 높을 수록  $O_2/CH_4$ 의 농도를 높여야 최대성장율을 얻을 수 있다.
- (2)  $CH_4-H_2-O_2$ 계로부터 성장된 박막의 Raman spectra에서  $1350cm^{-1}$ 부근의 완만한 피크는 산소첨가량이 증가할 수록 원자상 산소가 비다이아몬드상 탄소성분을 에칭하기 때문에  $1332cm^{-1}$ 쪽으로 blue shift해 가는 것을 알 수 있었다.

#### \* 參考文獻

1. 박상현, 장재덕, 최중규, 이취중, 대한진공학회지, Vo.2, 364 (1993)
2. *ダイヤモンド薄膜技術*, 116, 瀬高信雄, 綜合技術センター (1988)
3. Y. Hirose, K. Tezuka, T. Aoki and F. Akatsuka, Preprints, 2nd Symp. on Diamond, 7 (1987)
4. C. Chen, K. Nishimura, E. Ko, E. Ogawa, S. Hosomi and I. Yoshida, "Surface and Coatings Technol." 43/44, pp. 53-62 (1990)
5. A. Gicquel, C. Heau, D. Fabre and J. Perriere, "Processes and Parameters for diamond deposition" Diamond and Related Materials, pp. 776-781, (1992)