

고주파 플라즈마 CVD 다이아몬드 박막의 합성시 첨가된 산소의 효과

김대일^{*}, 이상희^{*}, 이병수^{*}, 박종관^{**}, 박상현^{***}, 김보열^{*}, 우호환^{*}, 이덕철^{*}
* 인하대학교 전기공학과, ** 유한대학 정보통신과***경남대학교 전기공학과, \$ 인하공업전문대학 전기과

The effect of oxygen in RF PACVD diamond thin film

Dae Il Kim^{*}, Sang Hee Lee^{*}, Byoung Soo Lee^{*}, Jong Kwan Park^{**}, Sang Hyun Park^{***}, Bo Youl Kim^{*},
Ho Whan Woo^{*}, Duck Chool Lee^{*}

* Inha University, ** Yuhan College, *** Kyungnam University, \$ Inha Tech. Jr. College

Abstract - Synthetic diamond films were deposited on pretreated silicon substrate in activated gas phase using RF plasma-assisted CVD. We investigated the influence of O₂ gas on facets of diamond crystal. In H₂-CH₄-O₂ gas mixture, the increase of oxygen concentration lead to well-faceted diamond particles and increasing crystallinity of diamond films. The deposited diamond films were analyzed by SEM, XRD, Raman spectroscopy.

1. 서 론

다이아몬드는 자연상에서 발견된 가장 기술적이고 과학적으로 가치있는 재료로서 최고의 경도, 높은 열전도도, 우수한 적외선 투과성과 주목할만한 반도체 특성들을 가지고 있다.[1] 그러나 자연에서 얻을수 있는 다이아몬드는 양이 매우 적고 크기가 작으며 가격이 비싸 1797년 다이아몬드가 탄소 동소체라는 것이 발견된 이후 여러 연구자들이 자연상 다이아몬드를 복제하고자 하는 여러 연구들을 해오고 있다.

이러한 연구 노력의 결과 지금까지 다이아몬드 기상합성에 필요조건인 가스상 활성화를 얻기위한 여러 공정들이 개발, 발전되어 왔다.

현재 많은 연구자들이 HFCVD[2], MW PACVD[3], RF PACVD[4], DC plasma jet[5] 등의 기상합성법으로 다이아몬드를 합성하고 있지만 아직까지 가스상 활성종이나 결정성장 과정에 대한 규명이 미약하다. 따라서 반응 조건에 의한 변화를 이해하고 최적 조건을 확립하는 것은 실제 응용에 있어서도 매우 중요한 일이다.[6]

본 연구에서는 장비 제작비가 저렴하고 부하코일의 반경을 증가시킴으로서 넓은 면적의 기판에 박막을 성장시킬수 있으며, 무전극 방전이기 때문에 합성 다이아몬드 내에 불순물이 거의 없다는 장점을 가진 RF PACVD법으로 O₂/H₂의 비에 따라 다이아몬드 막을 합성하고, 합성된 막의 표면분석과 성분분석을 행하였다.

2. 본 론

본 실험에서는 고주파 전력 500W, 반응관 압력 20torr, 수소유량 50sccm, 메탄 유량을 0.5sccm으로 고정시키고, 메탄에 대한 산소의 비를 변화시키며 제작한 박막들에 대한 SEM형상을 사진 1에 나타내었다.

Shah와 Waitel[7]등은 산소의 첨가가 기판표면에 탄소의 포화를 가속시키고 ncubation period를 감소시키며 다이아몬드 핵생성과 성장속도를 증가시킨다고 보고했다.

메탄유량 0.5sccm일 때 산소가 첨가되지 않은 시료는 비정질 탄소 내지는 흑연으로 덮여있는 구형의 입자가

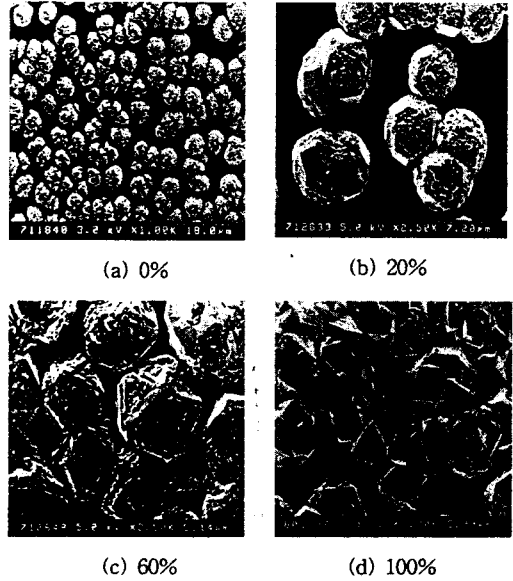


사진 1. 산소농도 변화에 대한 박막의 SEM 형상

생성되었다. 산소농도 20%의 시료는 비정질 탄소 내지는 흑연으로 덮여있는 표면에 대한 국부적인 에칭효과로 인하여 여러군데에서 결정면이 나타났다. 산소농도 60%의 시료는 눈에 띄게 결정성이 증가하였고, 산소농도 100%의 시료는 뚜렷한 결정면을 가지고 성장하였으며, 입자들 중에는 cubo-octahedron과 icosahedron들이 서로 뒤엉켜 자라고 있는 것이 나타났다.

위의 결과는 여러 연구자들의 실험에서 가스상에 산소종의 첨가는 성장속도와 다이아몬드 막의 질을 향상시킨다는 보고들과 일치하는 결과이다.

산소의 농도가 증가함에 따라 결정성이 증가하는 이유는 산소의 첨가로 인하여 원자상 산소와 OH 라디칼이 형성되어 이 성분들이 성장하고 있는 다이아몬드막 위의 핵생성 사이트와 비다이아몬드 성분들을 에칭시키는 역할을 함으로서 2차핵생성을 억제시키기 때문에 다이아몬드의 크기와 결정성이 증가하는 것으로 생각되어진다.

그림 1에 사진 1의 시료들에 대한 X-ray 회절분석결과를 나타내었다. 이 그림에서 보듯이 산소가 첨가되지 않은 시료는 다이아몬드 피크를 전혀 관찰할 수 없었으나, 산소가 첨가된 시료들에서는 다이아몬드 피크가 나타남을 알 수 있다. 산소가 첨가된 모든 시료에서 다이아몬드 피크인 D(111), D(220), D(311)이 관찰되었으며, 55°부근에서 기판으로 사용한 실리콘 피크도 관찰되었다. 그리고, 산소농도가 증가함에 따라 피크의 강도도 급

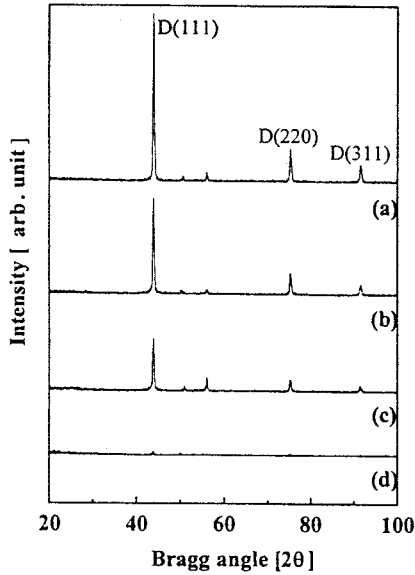


그림 1. 산소농도 변화에 대한 박막의 XRD 패턴
(a : 100%, b : 60%, c : 20%, d : 0%)

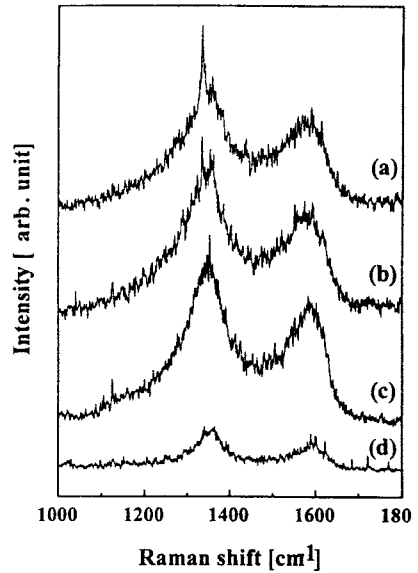


그림 2. 산소농도 변화에 대한 박막의 Raman 스펙트럼
(a : 100%, b : 60%, c : 20%, d : 0%)

격히 증가함을 알 수 있다. 이것은 결정의 표면에 형성된 비정질 탄소 내지는 흑연이 산소에 의해 에칭되어 다이아몬드 결정성이 증가한데서 비롯된 것이라고 생각되어진다.

X-ray 회절 분석법은 막내에 비정질 탄소성분에 대하여는 정확한 정보를 제공하지 못하는 반면 Raman 분광법은 비정질 탄소에 대한 민감성이 다이아몬드에 비해 수십 배 정도 높아 다이아몬드, 비정질 탄소, 탄화 수소 등과 같은 다양한 종류의 탄소들을 구별할 수 있다. 그러므로 Raman 분광법은 CVD 다이아몬드 박막측정에 아주 유용하게 사용되어진다. Raman 분광법에서 다이아몬드 피크는 1340cm^{-1} 부근이며 1450cm^{-1} ~ 1650cm^{-1} 의 브로드한 피크는 비다이아몬드 피크이다.

그림 2에 사진 1의 시료에 대한 Raman 분광법의 결과를 나타내었다. 산소가 첨가되지 않은 메탄농도 1%의 시료는 1342cm^{-1} 과 1590cm^{-1} 부근에서 브로드한 피크가 나타났고, 산소농도 20%와 60%의 시료에서도 마찬가지로 2개의 브로드한 피크가 나타난 것으로 보아 박막내에 비정질 탄소가 다량 함유되어 있는 것으로 생각되어진다. 산소농도 100%의 시료는 1336cm^{-1} 에서 첨예한 다이아몬드 피크가 나타났다. 하지만, 1590cm^{-1} 부근에서 브로드한 비정질 탄소의 피크가 나타난 것으로 보아 산소농도 100%의 시료도 박막내에 어느 정도의 비정질 탄소가 함유되어 있는 것으로 생각된다.

3. 결 론

RF plasma CVD법으로 메탄과 수소를 이용한 다이아몬드박막 제조상에 산소첨가의 영향에 관한 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) SEM측정의 결과 첨가된 산소의 양이 증가할수록 결정의 크기와 결정성이 증가함을 알 수 있다.
- (2) X-ray 회절분석 결과 산소가 첨가된 시료들에서는 다이아몬드 피크가 나타남을 알 수 있었고 산소가 첨가된 모든 시료에서 다이아몬드 피크인 D(111), D(220), D(311)이 관찰되었다. 그리고, 첨가된 산소

의 양이 증가할수록 피크의 강도가 급격히 증가함을 알 수 있었다.

- (3) Raman 분광법의 결과 산소농도 100%인 시료에서 첨예한 Raman의 다이아몬드 피크가 검출되었다. 이것은 높은 메탄농도 영역에서도 산소의 첨가로 인하여 질이 좋은 다이아몬드 막을 얻을 수 있음을 보여주고 있다.

본 연구는 1997년 한국과학재단 핵심전문연구 선정 과제(과제번호 : 971-0911-064-2)에 의해 수행되었음을 알립니다.

[참고문헌]

- [1] J. E. Field, *The Properties of Diamond*, Academic Press, London, (1979)
- [2] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, and N. Setaka, "Vapor Deposition of Diamond Particles From Methane", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21(4), pp. L183~L185, 1982
- [3] S.W. Reeve, W.A. Weiner, and D.S. Dandy, "Diamond growth using remote methan injection in a direct current arc jet chemical vapor deposition reactor", *Appl. Phys. Lett.*, 63(18), pp. 2487~2489, 1993
- [4] K.F. Turner, B.R. Stoner, L. Bergman, J. T. Glass, and R.J. Nemanich, "Observation of surface modification and nucleation during deposition of diamond on silicon by scanning tunneling microscopy", *J. Appl. Phys.*, 69(9), pp. 6400~6405, 1991
- [5] S. Matsumoto, "Chemical vapour deposition of diamond in RF glow discharge", *J. Mater.*

Sci. Lett., 4, pp 600~602, 1985

- [6] 서문규, 이지화, "고온 필라멘트 다이아몬드 CVD에서 기체 유동변수가 결정성장에 미치는 영향", 요업학회지, 31권1호, pp 88~96, 1994
- [7] S. I. Shah and M. M. Waite, "Effect of oxygen on the nucleation and growth of diamond thin films", Appl. Phys. Lett., 61(26), pp. 3113~3115, 1992