

## DC Bias를 인가하여 HFCVD 방법으로 증착한 다이아몬드 박막의 특성

권민철 · 안수연 · 장지선 · 박홍준

동아대학교 자연과학대학 물리학과

## I. 서론

다이아몬드는 반도체 소자 재료로 많이 사용되고 있는 silicon 보다 band gap energy (5.45eV)와 carrier 이동도(1600~2200cm<sup>2</sup>/volt·sec), 열전도도(20W/cm·K)가 크기 때문에 발열밀도가 높은 고온작동반도체소자를 제조할 수 있으며, 광투과성이 우수하여 laser window나 기존 재료에 코팅하여 보호막으로 사용가능하고, 절연체이지만 알맞게 도핑 되면 반도체의 성질을 갖는 장점들이 있다. 최근에는 이러한 장점들을 이용한 고부가가치의 반도체소자 제작에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.

다이아몬드를 전자재료로 이용하기 위한 방법으로 혼합기체를 활성화시켜 미세한 입자를 생성한 후, 박막의 형태로 coating 할 수 있는 기상 합성법(Vapor Synthesis Method)이 제시되어 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 결과 HFCVD(Hot Filament Chemical Vapor deposition), RF(Radio Frequency)CVD, DCPE(DC Plasma Enhanced)CVD, MW(Microwave)PECVD등이 대표적인 방법들로 제시되고 있으며, 최근에는 이러한 여러 가지 방법을 혼합하여 다이아몬드의 성장 속도의 향상과 증착 면적을 넓히는 연구가 진행 중이다. 이 중 MWPECVD방법은 현재 가장 많이 사용되는 방법으로서 성장률이 높고 넓은 면적에 증착할 수 있는 장점을 가지고 있지만 증착변수의 독립적 조절이 불가능하고 가격이 비싼 단점이 있다. 반면 HFCVD방법은 재현성은 다소 떨어지지만 제조 시에 증착 변수들을 비교적 독립적으로 조절할 수 있고 필라멘트를 여러 개로 하여 증착 면적을 넓힐 수 있으며 bias를 인가하여 증착률을 향상시킬 수 있는 경제적인 장점이 있다.

이와 같이 다이아몬드를 합성하는 여러 가지 방법이 연구 발전되어왔으나 이러한 방법은 모두 단결정이 아닌 다결정의 박막을 성장시킨다. 따라서 필요한 재료에 원하는 형태로 표면의 미세한 굴곡 없이 증착을 시키기엔 미흡하다. 그러므로 박막의 편평도를 증가시키기 위해서는 생성입자의 크기를 미세하게 하고 밀도를 높여 미세한 입자를 고밀도로 증착하여 단결정과 유사한 박막을 만드는 것이 최선의 방법이다. 그러기 위해서는 박막의 증착 단계 중 초기에 입자의 크기를 작게 하고 밀도를 증가시켜 증착하는 조건을 조사하여야 한다.

CVD법에 의한 다이아몬드 생성과정은 잠복기, 핵생성기, 성장기의 3단계로 구분 할 수 있다. 초기 단계인 잠복기에서는 증착은 이루어지지 않지만 수분 동안 핵생성 환경을 용이하게 만들어 준다. 다음 단계인 핵생성기에는 기판의 활성화된 부위에 작은 크기의 다이아몬드가 불연속적으로 분포하게 되고 이후, 개개의 다이아몬드 핵들의 크기가 점차 증가하여 연속된 막으로 성장하는 성장기를 거치게 된다. 다이아몬드 박막의 성질을 크게 좌우하는 단계가 바로 핵생성기라 할 수 있다. 핵생성 밀도가 낮은 조건에서 증착한 경우에는 입자들은 고립되어 형성되며, 성장한 각 입자들은 비록 좋은 결정 상을 이루지만 핵의 크기가 상대적으로 크기 때문에 이들이 모여 막을 이루게 되면 표면의 요철이 심한 다결정 상을 형성하게 된다. 따라서 반도체소자와 같은 미세한 기판에 균일한 증착을 하기에는 적합하지 않다. 그러므로 표면이 편평한 막을 얻기 위해서는 핵생성기에 밀도를 높여 증착시키는 방법이 필요하다. 그러나 아직 핵생성 과정의 정확한 메커니즘이 확립되어 있지는 않으므로 이에 대한 연구가 요구되고 있다. Bachman은 HFCVD 장치에 bias를 인가하여 실험하였는데 높은 전류가 흐르면 박막의 질이 좋지 않다고 보고했으며, chen은

(-)bias를 인가하여 (100), (111)면으로 orient된 박막을 조절하여 얻을 수 있다고 보고하고 있다. 또한 Sanchez는 (-)bias를 계속 인가하면 표면의 morphology와 결정구조에 좋지않다고 발표하였다. 이와 같이 핵생성밀도를 높이고 증착률을 향상시키기 위한 시도가 여러 방향으로 진행되고 있으나 결과가 상반되는 등 만족할 만한 결과는 나오지 않는다.

본 실험에서는 다이아몬드 박막의 핵생성 밀도와 성장률을 향상시키기 위하여 증착시 입자가 생성되는 과정과 생성된 입자가 성장하는 과정을 핵생성기와 성장기로 구분하여 각 단계마다 (+), (-) 바이어스를 변화시키면서 인가하여 증착한 후, 그 결과를 SEM, Raman 그리고 XRD 데이터로서 비교, 분석하여 생성밀도와 성장률을 향상시키는 최적의 조건을 알아보고자 한다.

## II. 실험 방법

다이아몬드 박막을 증착하기 위하여 본 실험에서는 기존의 HFCVD장치에 직류 bias를 인가하여 실험하였다. 반응실은 미세 밸브로서 원하는 압력으로 조절하고, 반응 가스의 유량은 MFC(Mass Flow Controller)로 제어한다. 반응 기체를 활성화하기 위한 텅스텐 필라멘트의 온도는 광온계(Pyrometer, Chino)로 측정하면서 step motor를 이용하여 원하는 값으로 제어한다. 시료를 놓는 기판 홀더의 온도는 내부에 냉각수를 흘려서 조절하고 K형 열전대를 이용하여 측정하였다.

다이아몬드를 증착할 기판으로 본 실험에서는 n형 Si-wafer (100)를  $8 \times 8 \text{mm}^2$ 의 크기로 잘라 사용하였다. 크기가  $0.1 \mu\text{m}$ 인 다이아몬드 paste로 기판을 연마한 후 아세톤, 알코올의 순서로 각각 20분씩 초음파 세척한 다음, HF 10%에 5분간 에칭하고 dry  $\text{N}_2$ (99.999%)로 건조시켜 기판 홀더에 얹었다.

먼저 진공실 내의 압력을 rotary 펌프로써  $10^{-3} \text{torr}$  정도까지 배기 한다. 주밸브를 잠근 다음 MFC(MKS, 1259C)를 조절하여 수소가스(99.999%)를 주입하면서 압력 조절용 미세 밸브(by-pass needle valve)를 제어하여 반응 압력을 일정하게 유지한다. 진공실 내의 압력을 Manometer(Okano POP760)로 관찰하면서 설정치에 도달하면 필라멘트에 교류를 인가하여 원하는 반응 온도로 유지시킨다. 모든 조건이 안정되면 MFC(MKS, 1259C)를 이용하여 원하는 유량의  $\text{CH}_4$ 를 진공실 내로 유입시킨다. 일정 비의 혼합 가스가 노즐(Nozzle)을 통하여 진공실 내로 유입되면 필라멘트에 의해 열분해 되어 기판 위에 다이아몬드 박막을 생성한다. 증착시 박막의 bias effect를 조사하기 위하여 기판 홀더와 필라멘트에 직류를 인가하고 극성을 변화시키면서 실험하였다.

## III. 결과 및 고찰

실험 결과 증착 초기에는 (-) bias를 인가하는 경우에 핵생성밀도가 향상되었는데, 이러한 결과는 (-) bias를 걸어주었을 경우 (+) 전하를 띤 이온들이 기판의 인력에 의해 기판상에 미세한 결합을 형성하게 되어 스크래치를 가한 때와 유사하게 핵생성밀도가 높아진 것으로 생각된다. (+) bias 일 경우에는 기판에 흐르는 전류의 대부분이 질량이 작은 전자이므로, 결합을 형성하는 음이온의 숫자가 앞의 경우보다 상대적으로 작을 것으로 생각된다. 또한 (-) bias는 핵생성밀도에는 기여를 하지만 성장기에도 계속 인가하게 되면 이미 형성된 핵의 표면에 이온이 계속 충돌하게 되어 모양을 Ball-like, 혹은 비정질의 다이아몬드로 만든다. 반면, (+) bias는 필라멘트에서 방출되어 기판으로 가속되는 열전자의 숫자와 에너지를 증가시켜 기판 근처의  $\text{CH}_4$ 의 분해를 촉진시킨다. 그 결과 활성 탄화수소 이온 농도가 증가하여 입자의 성장속도가 빨라지고 뚜렷한 결정면을 갖게 된다. 따라서 다이아몬드 박막 증착시 핵생성 초기에는 (-) bias, 성장기에는 (+) bias를 걸어주는 것이 밀도와 성장률을 향상시키고 결정 구조와 morphology에도 효과적임을 알 수 있다.