

MPCVD를 이용한 다결정 다이아몬드 박막의 증착 및 물성 분석

이진복[○], 박진석, 류경선*, 권상직*
 한양대학교, *경원대학교

Characterization of polycrystalline diamond thin films deposited by using an MPCVD

Jin Bock Lee[○], Jin Seok Park, Kyung Sun Ryu*, Sang Jik Kwon*
 Hanyang University, *Kyungwon University

Abstract - Polycrystalline diamond films are deposited on a Si substrate by employing a 2.45 GHz μ -wave plasma CVD system. Prior to depositing the diamond film, a DPR(diamond photo-resist) layer is coated to enhance the nucleation density. The growth rate of diamond films increases with the μ -wave power and approaches to be about 1.5 $\mu\text{m/hr}$ at 1100 W. Structural properties of diamond films deposited are characterized from their SEM photographs, Raman spectra, and AFM surface images. Lager grain size, higher intensity of diamond peak, and smoother surface are observed for films deposited at a higher power. The possible mechanism on the diamond growth is also discussed to explain the experimental results.

1. 서론

다이아몬드는 그 자체의 강한 결합에 의하여 기계적인 마모성이 적고, 화학적으로 강한 내구성을 가지고 있으며, 여러 범위의 파장에서 높은 광학적 투과성을 보이고 있기 때문에 기계적, 광학적 코팅에 유용한 재료이다.⁽¹⁾ 또한, 기존의 반도체 재료(Si, GaAs 등)와 비교할 때, 전자와 정공의 이동도가 모두 상당히 크고, 넓은 band gap을 가지고 있으며, 특히 열전도도가 뛰어나기 때문에 전력용 반도체 재료로서도 많은 응용이 기대되고 있다.⁽²⁾ 특히 최근에는 NEA(negative electron affinity) 특성으로 인해서 전자 방출이 매우 용이한 장점을 이용하여 차세대 평판 디스플레이로 주목 받고 있는 FED(field emission display)의 가장 이상적인 재료로서 많은 기초 연구가 진행되고 있다.⁽³⁾

그러나, 상기한 바와 같은 다이아몬드의 물성적 우수성에 비하여 현재까지 가시적인 응용 개발 성과가 도출되고 있지 못하는 이유는, 근본적으로 다이아몬드의 결정 성장 조건이 매우 제한된 범위(고온, 고압)에서만 가능하고, 현실적으로 다이아몬드 기판을 이용한 epitaxial 성장은 경제적인 측면에서 문제가 있기 때문이다. 따라서, 실리콘과 같은 비다이아몬드 기판 위에서, 비교적 저온 저압에서도 다양한 응용 분야에 적합한 물성을 가지는 양질의 다결정 다이아몬드 박막의 성장 및 물성 규명과 관련한 많은 기초 연구가 요구되고 있다.

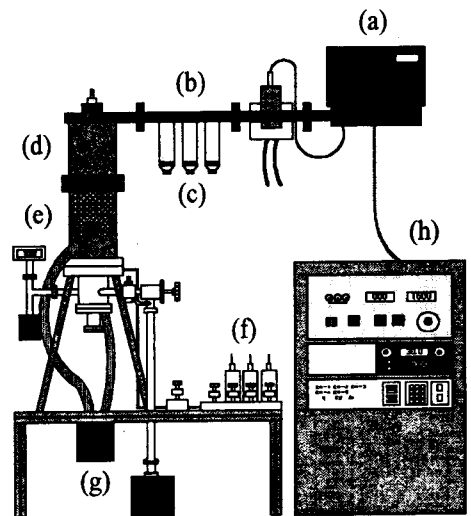
본 연구에서는 MPCVD(2.45Hz, μ -wave plasma chemical vapor deposition) 장치를 이용하여 다결정 다이아몬드 박막을 증착하고, 증착 조건에 따른 구조적 물성의 변화를 체계적으로 분석하여 최적 결정 성장 조

건을 도출하고자 하였다.

2. 본론

2.1 MPCVD에 의한 박막의 증착

그림 1은 다결정 다이아몬드 박막의 증착을 위해 사용된 MPCVD(2.45GHz, 1.5kW) 장치의 개략도를 나타낸 것이다. 다이아몬드 박막의 증착을 위한 기판 재료로는 실리콘을 사용하였으며, microwave 전력을 비롯한 주요 증착 변수는 표 1에 요약한 바와 같다.



- (a) μ -wave source
- (b) microwave guide
- (c) tuner
- (d) cavity chamber
- (e) reactor
- (f) gases and MFCs
- (g) vacuum pump
- (h) control box

그림 1 MPCVD 장치 개략도

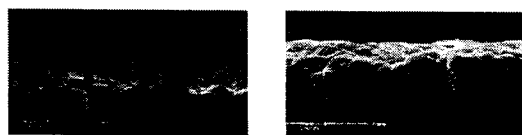
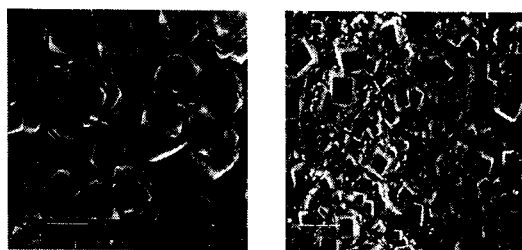
표 1 다이아몬드 박막의 증착 조건

base pressure	10 ⁻³ Torr
working pressure	30 Torr
gas flow rate	CH ₄ : 2 sccm H ₂ : 100 sccm
μ -wave power	300~1100W
deposition time	5 hr
substrate	Si(100), n-type

실리콘 기판위에 다이아몬드의 결정을 성장시키기 위하여 직경 약 $0.1 \mu\text{m}$ 의 다이아몬드 분말이 포함된 DPR(diamond photoresistor)을 박막 증착 전에 도포하였다. 이러한 DPR층은 핵 형성 과정에만 참여하고, 박막 증착 동안에 플라즈마의 영향으로 기판의 온도가 높아지므로 다결정 다이아몬드의 성장이 이루어지면서 자연스럽게 제거된다.

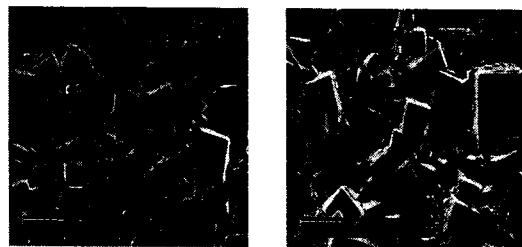
2.2 박막의 구조적 물성

그림 2는 다양한 전력 범위에서 증착된 따른 다이아몬드 박막의 평면과 단면에 대한 SEM 사진을 나타낸 것이다. 300W의 전력에서 성장된 박막은 octahedral 형태의 결정 성장이 이루어지는데 비하여 700W 이상의 전력에서 성장된 박막은 cubic 형태의 결정 성장이 이루어짐을 알 수 있다. 또한, 전력이 높을수록 grain의 크기가 증가하고, 더 치밀한 박막이 형성됨을 알 수 있다. 700W에서 증착된 박막의 평균적인 grain 크기는 $1 \mu\text{m}$ 이하인데 비하여 1100W인 경우는 $2 \mu\text{m}$ 이상의 결정성이 얻어졌다.



(a)

(b)



(c)

(d)

그림 2 표면과 단면의 SEM사진

(a)300W (b)700W (c)900W (d)1100W

그림 2의 단면 SEM 사진으로부터 두께를 측정하여 산출된 박막의 평균 증착율을 그림 3에 도시하였다. 전력이 높아짐에 따라서 증착율이 증가되는 것을 알 수 있으며, 이

에 대한 이유를 다이아몬드 증착과정을 통하여 검토하였다.

일반적으로 본 연구와 같이 화학 기상 증착 방법을 이용하는 경우, 다이아몬드 박막의 성장은 수소의 탈착(abstraction) 및 탄화수소 radical의 흡착(adsorption)의 과정을 통하여 이루어진다.^[4] 우선 표면의 탄소와 결합하고 있는 수소를 열적으로 활성화시켜서 탈착시킨다. 그로 인해서 생긴 빈 자리에 여러 가지 형태의 탄화수소가 흡착되어 성장이 이루어진다. 또한, 전력이 증가함에 따라 기판의 온도를 상승시키므로 더 많은 수소를 활성화시키게 되고 결국 증착을 위한 빈 자리가 더욱 많아지게 된다. 뿐만 아니라, 플라즈마의 밀도가 높아지므로, CH_4 를 분해하여 더 많은 탄화수소를 만들기 때문에 증착에 참여하는 반응물이 많아져서 증착이 더욱 더 빠르게 진행된다.

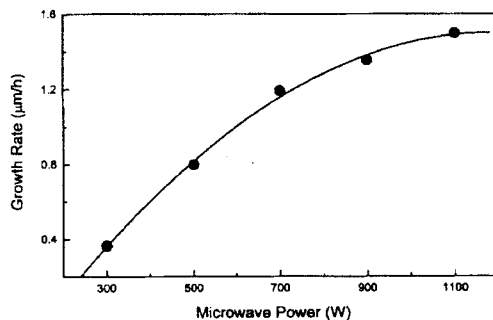


그림 3 전력에 따른 증착율

그림 4는 300~1100W의 전력 범위에서 증착된 다이아몬드 박막 및 seed로 사용된 DPR을 수소 플라즈마에 의하여 식각하고 남은 다이아몬드 분말에 대하여 측정된 Raman spectra를 나타낸 것이다. 낮은 μ -wave 전력에서 성장된 박막의 경우에는 1332 cm^{-1} 에서 나타나는 다이아몬드 결정에 의한 peak 성분 이외에, 1500 cm^{-1} 이상에서 결합이 많은 흑연상에 의한 peak가 동시에 존재하고 있음을 알 수 있다. 그러나 전력이 증가할수록 1500 cm^{-1} 이상에서의 흑연상 peak는 확연히 감소하고 1100W에서 성장된 박막은 seed의 spectrum과 거의 동일한 spectrum을 가지고 있는 바, 결정성이 매우 높은 다이아몬드 박막이 증착되었음을 알 수 있다.

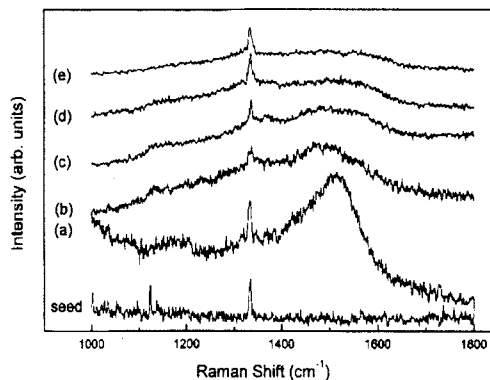


그림 4 다이아몬드 박막의 Raman spectra (a)300W (b)500W (c)700W (d)900W (e)1100W 및 seed

그림 5는 AFM 표면 형상으로부터 산출한 다이아몬드 박막의 표면 거칠기를 나타낸 결과이다. 300W의 낮은 전력에서는 다소 거친 표면 형상이 나타나고, 700W 이상에서는 매우 부드러운 표면을 가지는 것으로 나타났다.

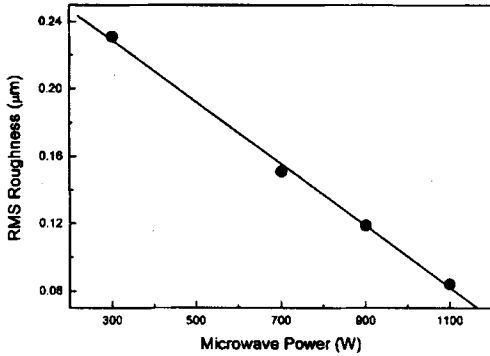


그림 5 AFM에 의한 전력에 따른 거칠기의 비교

2.3 실험결과에 대한 검토

다이아몬드의 성장은 <111>방향으로의 성장과 <100>방향으로의 성장이 서로 경쟁적으로 일어나서 표면형상을 결정한다고 알려져 있다.⁽⁵⁾ 즉, <100>방향과 <111>방향의 증착율이 성장 조건에 따라서 다르기 때문에, 성장 과정에서 더 높은 증착율을 가진 방향으로 표면형상이 결정되고, 낮은 증착율을 가진 방향으로의 성장은 성장 도중에 소멸하게 된다. 최근에 Kasawarada 등은 그림 6에 나타낸 바와 같이, 낮은 온도에서는 다이아몬드의 결정 성장이 <100>방향의 성장이 빠르기 때문에 박막의 표면은 주로 <111>면이 나타나게 되고, 증착온도가 높을수록 <111>방향으로의 성장이 더 빨라지므로 박막의 표면은 대부분 <100>면으로 구성된다고 보고한 바 있다.⁽⁶⁾⁽⁷⁾

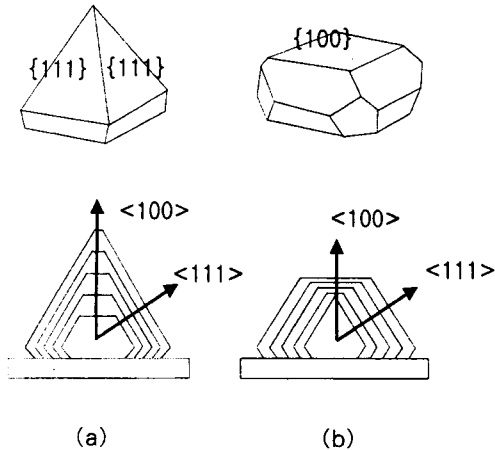


그림 6 결정 방향의 성장속도에 따른 다이아몬드의 표면 형상(a){111}, (b){100}.

본 연구에서 박막 증착시 μ -wave 전력의 증가가 기판 온도의 상승을 초래하게 되므로 그림 2의 SEM 사진에 나타낸 바와 같이, {111}면에 의한 octahedral 형태의 결정 성장이 이루어지고, 높은 전력에서는 {100}면에 의한 cubic 형태의 표면이 나타나게 된 것이라고 할 수 있다.

따라서 그림 5에 나타낸 바와 같이 AFM에 의한 거칠기 측정 결과도 높은 전력에서 성장된 박막일수록 부드러운 표면을 갖게됨을 알 수 있다.

3. 결론 및 향후과제

MPCVD 장치를 이용하여 다양한 전력의 변화에 따라 다결정 다이아몬드 박막을 증착하고 구조적 물성을 분석하였다.

SEM, Raman, AFM 등의 분석 결과, 박막 증착시 전력이 높을수록 결정의 크기가 증가하고 cubic 형태의 매우 부드러운 표면 형상을 나타냄을 알 수 있었다. 이러한 결과에 대한 이유는 낮은 전력에서는 <100>방향의 성장이 더 빠르게 이루어지기 때문에 {111}면의 표면 형상이 나타나게 되고, 높은 전력의 경우에는 <111>방향의 성장이 더 빠르기 때문에 {100}면의 표면 형상이 나타나기 때문이다.

또한, 보다 다양한 증착 변수(CH_4/H_2 의 혼합비, 반응기 압력, 기판 온도 등)의 변화에 따른 다이아몬드 박막의 결정 성장과 관련한 연구를 현재 수행 중에 있으며, 향후에 O_2 , Ar 및 도우핑 가스 혼합에 따른 물성 분석 등을 통하여 저온, 저압에서 전자 소자의 반도체 재료로 활용할 수 있는 양질의 다이아몬드 박막 제작과 관련한 연구를 수행하고자 한다.

(참고 문헌)

- [1] J.L.Davidson and W.P.Kang, "Example of diamond sensising application", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.416, P397-406, 1995.
- [2] N.Strifas and A.Christou "Diamond heat sinks for high temperature electronics: simulation, and thermal analysis", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.416, P101-106, 1995.
- [3] L.S.Pan, "Diamond sensors and vacuum microelectronics", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.416, P407-418, 1995.
- [4] J.S.Kim, M.H.Kim, S.S.Park, and J.Y.Lee, "The morphology changes in diamond synthesized by hot-filament chemical vapor deposition", J.Appl.Phys., Vol.67, P3354-3357, 1990.
- [5] C.Wild, P.Koild, M.Seibert, H. Walcher, R.Kohl, N.Herres, and R.Locher, "Chemical vapour deposition and characterization of smooth {100}-faceted diamond films, Diamond and Related materials.2, P158-168, 1993
- [6] H.Kasawarada, T.Suesada, and Y.Mizuochi, "Heteroepitaxial growth of diamond thin films on silicon substrate via silicon carbide buffer layers", 日本結晶成長學會誌, Vol.22, No.4, P334-339, 1995.
- [7] Y.S.Park, S.H.Kim, and J.W.Lee, "Effect of Nucleation density on the morphology of diamond thin film", Jpn.J.Appl.Phys., Vol.33, P6320-6324, 1994.