

## 전자 디바이스용 다이아몬드 박막의 제조 및 결정성장 특성

김규식, 박수길, 손원근\*, Akira Fujishima\*\*

충북대학교 공업화학과, \*충남대학교 고분자 공학과, \*\*동경대학교 응용화학부

### Preparation of Diamond Thin film for Electric Device and Crystalline Growth

Gyu-Sik Kim, Soo-Gil Park, Won-Keun Son\*, Akira Fujishima\*\*

Department of Industrial Chemical Engineering, Chungbuk Nat'l Univ.

\* Department of Polymer Science Engineering, Chungnam Nat'l Univ.

\*\*Department Of Applied Chemistry, School of Engineering, The University of Tokyo.

**Abstract** - Boron doped conducting diamond thin film were grown on Si substrate by microwave plasma chemical vapor deposition from a gaseous feed of hydrogen, acetone/methanol and solid boron. The doping level of boron was controlled from Oppm to  $10^4$ ppm (B/C). The Si substrate was tilted ca.  $10^\circ$  to make Si substrate have different height and temperature. Experimental results show that same condition but different temperature of Si substrate by height made different crystalline of diamond thin film. There were appeared 3~4 step of different crystalline morphology of diamond. To characterize the boron-doped diamond thin film, Raman spectroscopy was used for identification of crystallinity. To survey surface morphology, microscope was used. Grain size was changed gradually by different temperature due to different height. The Raman spectrum of film exhibited a sharp peak at  $1334\text{cm}^{-1}$ , which is characteristic of crystalline diamond. The lower position of diamond film position, the more non-diamond component peak appeared near  $1550\text{cm}^{-1}$ .

## 1. 서 론

다이아몬드는 탁월한 경도, 우수한 물리적·화학적 안정성, 높은 저항, 견고한 결정구조와 오랜 내구성을 지니는 매우 기대되는 재료이다. 다이아몬드를 합성하는 방법은 매우 다양하며, 그 다양한 합성방법에 의해 제조된 다이아몬드 또한 각기 다른 특성을 나타낸다. 특히, 다이아몬드 박막의 제조과정 중 붕소를 도핑하는 것은 microwave plasma CVD에 의해 가능하며, 붕소가 도핑된 다이아몬드는 p-type 반도체가 됨으로 인해 여러 가지 우수한 전기화학적 특성을 지니게 된다. 예를 들어, 약 2.5~3.0V의 넓은 전위창을 가지며, 약  $10^{-3}\Omega\text{cm}$ 의 낮은 저항을 가지며, 낮은 잔류전류와  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 와  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$  등 산화 환원종의 산화환원반응이 가역적으로 이루어진다. 이러한 다이아몬드의 응용분야는 매우 광대하며, 현재에도 많은 곳에 사용되고 있다. 기존의 합성된 다이아몬드는 고강도를 요구하는 제품이나, 고품용 전자 디바이스(트랜지스터, SAW 디바이스, 레이저 다이오드 등 heat sinks, microwave substrate 등)의 재료로 사용되어 왔다. 붕소가 도핑된 다이아몬드는 일본 Tokyo 대학의 A. Fujishima를 비롯한 많은 연구자들이 연구를 하고 있으며, 그에 관한 발표가 많이 나오고 있다. 그 내용은 붕소가 도핑된 다이아몬드를 전극으로 사용함으로써, 다이아몬드의 우수

한 전기화학적 특성을 이용하고자 하는 내용이다. 즉, 기존의 전극으로 검출이 불가능했던 물질의 검출이나 물리적·화학적 강도를 요구하는 전극으로의 사용을 시도하였으며, 그 결과 또한 매우 주목할 만한 것이었다. 지금까지 몇몇의 연구자들이 다이아몬드 결정에 관한 연구를 하였으나, 다이아몬드 단결정역  $\langle 100 \rangle$ 과  $\langle 110 \rangle$  방향으로 성장에 관한 연구였다. 또한 Wild 등은 substrate와 탄소원중 methane의 함량에 따른 다이아몬드의 형태에 관한 연구를 발표한 적이 있다. 그러나 이러한 연구들 중 성장한 다이아몬드의 입자크기에 관한 연구는 많지 않다. Microwave plasma CVD에 의한 다이아몬드 결정의 성장 요인에는 많은 인자가 존재한다. 즉, 챔버의 압력, plasma의 출력, gas flow rate, substrate의 온도 등에 의해서 다이아몬드 결정의 크기나 결정성 등이 결정된다.

많은 다이아몬드의 합성과정에서 온도에 따라 다이아몬드의 결정이 다름을 발견하였으므로, 본 연구에서는 다이아몬드 결정의 크기를 좌우하는 가장 중요한 인자를 온도라고 생각하고 Microwave Plasma CVD에 의해 다이아몬드 박막을 합성하는 과정에서 Si substrate를 경사지게 배치함으로써 substrate의 온도구배를 실현하려 하였으며, 합성과정 중 dopant로써 붕소를 도핑함으로써 전도성을 갖게 하여 다이아몬드 결정의 성장 과정을 살펴보고 다이아몬드 결정의 성장에 가장 큰 영향을 미치는 인자가 무엇인지 알아보려 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. Carbon source의 제조 및 substrate의 전처리

탄소원으로는 acetone(특급, Koso Chemical Co., Ltd.)과 methanol(특급, Nacalai Tesque)을 사용하였다. 붕소의 도핑레벨은  $10 \sim 10^4$ ppm으로 조절하여 탄소원을 제조하였다. 우선  $\text{B}_2\text{O}_3$ (Extra pure, Wako Chemical Co., Ltd.)를 methanol에 용해시킨 후 acetone과 methanol의 부피비를 9:1로 하여 탄소원을 제작하였다. 제조된 탄소원은 탄소원에  $\text{H}_2$  gas(carrier gas)를 bubbling 함으로써 chamber에 도입되게 된다. Si substrate는 S.E.H 사의 저항 0.00500~0.0180  $\Omega\text{cm}$ 인 n-type의 단결정 $\langle 100 \rangle$  실리콘 wafer를 사용하였다. Si substrate의 전처리 과정은 다이아몬드 파우더 (Type Micron +SND)를 이용하여 Si substrate를 연마하였다. 이 과정은 다이아몬드가 substrate의 표면에 잘 성장할 수 있도록 만들어 주는 초기과정이라 할 수 있다. 약 10분간 다이아몬드 파우더에 연마를 마친 후 2-propanol에 담가 약 30분간 초음파 처리를 하 후 substrate로 사용하였다.

## 2.2. Microwave plasma CVD에 의한 다이아몬드 박막의 제조

본 실험에서 다이아몬드 합성에 사용된 CVD는 ASTeX 사의 Model no. AX2040을 microwave power generator로 사용하였고, chamber의 온도, 압력, 등을 표시하고 이들을 자동으로 조절하는 시스템 장치는 동일사의 Model no. AX3021이 사용되었으며 장치의 대략적인 그림이 Fig.1에 나타내었다. 제조에 앞서 우선 챔버내부를 진공상태로 만든 후 탄소원에 수소 가스를 챔버압이 30Torr가 될 때까지 기류 시켜 탄소원 내부 및 기기의 내부를 cleaning한다. 충분히 cleaning 과정이 끝나면 Si wafer를 원형판 몰리브덴에 고정시켜 챔버내부에 고정시키고 마이크로웨이브의 파워를 약 4000W 까지 상승시킨 후 압력을 100 Torr로 고정시켜 수소플라즈마를 생성시킨 다음 탄소원을 H<sub>2</sub> carrier gas에 의해 chamber에 도입시켜 다이아몬드의 제조를 시작한다. 제조시간은 각각 1, 3, 5시간으로 하여 다이아몬드를 경사면위에 성장시켰다. Scheme 1에 다이아몬드 제작과정을 간략히 나타내었다. 제조된 시편은 Raman spectroscopy와 laser microscope를 통해 그 표면형태를 관찰하였다. Raman 측정에는 Ar<sup>+</sup>를 이용한 Renishaw 사의 Renishaw Raman imaging microscope를 이용하여 측정하였다.

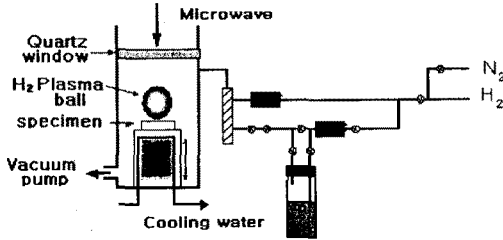
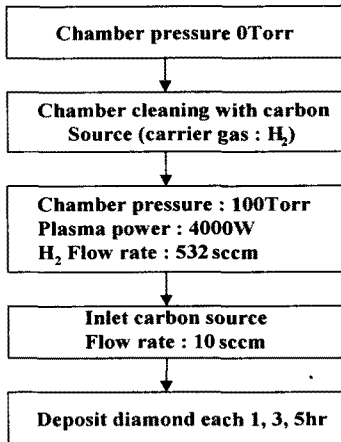


Fig. 1 Schematic diagram of CVD equipment.



Scheme 1. Flow diagram for synthesizing diamond thin film

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 붕소의 농도에 따른 다이아몬드 박막의 결정성 및 전도성 변화

Fig. 2에는 substrate 온도 750°C에서 10시간 동안

안 성장된 붕소가 도핑된 다이아몬드의 laser microscope의 사진이다. 샘플의 microscope 측정은 KEYENCE사의 VF-7510을 이용하여 측정하였고, 모든 사진의 배율은 2500배로 일정하게 하여 측정하였다. (a)에서 (d)로 갈수록 붕소의 농도는 10ppm에서 10<sup>2</sup>ppm, 10<sup>3</sup>ppm 그리고 10<sup>4</sup>ppm으로 증가된다. 붕소의 농도에 따른 결정의 큰 변화는 없으나 붕소의 농도가 증가함에 따라 다이아몬드의 결정성이 약간씩 감소하는 것을 보인다. 결정의 형태도 초기 농도에서는 규칙적인 결정이 많이 관찰되나 붕소의 농도가 가장 높은 10<sup>4</sup>ppm에서는 규칙적인 형태를 거의 볼 수 없었다. 이러한 현상의 원인은 다이아몬드의 결정성장 과정에서 붕소가 결정성장에 미치는 영향을 알 수 있게 해준다. 즉, 다이아몬드 박막의 합성과정에서 붕소를 도입함으로써 원하는 다이아몬드 입자의 성장이 이루어지지 못하고, 불규칙한 형태 및 작은 입자의 다이아몬드 입자가 형성되게 되는 것이다.

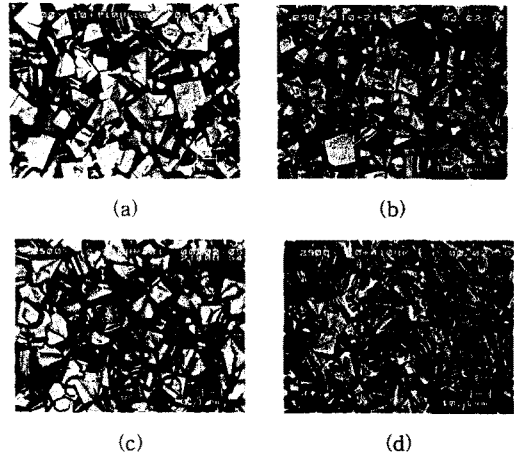


Fig. 2 Microscope images of diamond film, which deposited for 10 hrs

Fig. 3의 그래프는 각기 붕소의 농도를 달리하여 제작한 다이아몬드 박막의 저항을 측정한 결과이다. 붕소의 농도가 증가함에 따라 다이아몬드 박막의 저항은 상당히 감소하게 되어 초기 붕소의 농도가 10ppm일 때 약 15.154 Ωcm에서 붕소의 농도가 증가할수록 더욱 감소하여 10<sup>4</sup>ppm일 때는 저항이 약 0.00316Ωcm까지

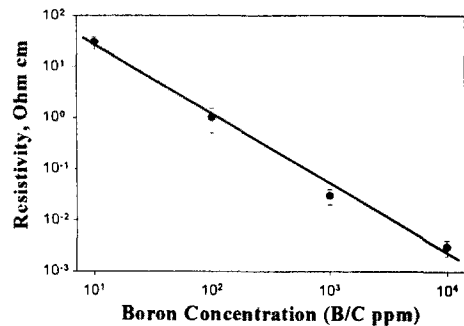


Fig. 3 Relationship between boron concentration and resistivity(grown for 10 hrs)

지 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 붕소를 도핑 함에 따라 다이아몬드 박막이 전도성을 띄며, 붕소의 농도에 따라 전도성이 감소하는 현상은 다음과 같이 설명될 수 있다. 즉 탄소 원소로만 구성된 분자의 내부에 붕소인 3A족이 도핑 되면 분자의 내부에는 hole이 형성되게 되고 이로 인해 전자가 이동을 할 수 있는 공간이 생기게 되어 전도도를 가지게 되는 것이다. 또한 붕소의 농도가 증가하게 되면, 그만큼 형성되는 hole의 수가 많아지게 되고 저항이 감소되면서 전도도가 향상되는 것이다.

### 3.2. Substrate의 온도에 따른 다이아몬드의 결정 성장 특성

Fig. 4에는 붕소의 농도를  $10^2$  ppm으로 고정시킨 후 substrate의 온도를  $750^{\circ}\text{C}$ 에서  $820^{\circ}\text{C}$ ,  $860^{\circ}\text{C}$  그리고  $930^{\circ}\text{C}$ 까지 변화시켜 가면서 약 3시간 동안 성장시킨 다이아몬드의 microscope image이다. 가장 낮은  $750^{\circ}\text{C}$  부근에서 성장된 다이아몬드의 표면(a)을 보면 결정이 거의 성장하지 못한 것을 관찰할 수 있는데, 이 사진을 Fig. 2의 사진과 비교해 보면, 같은 substrate의 온도에서 성장했지만 다이아몬드의 입자가 매우 작음을 알 수 있다. 이것은 다이아몬드가 채 성장하기 전에 반응을 정지시켰기 때문이며,  $750^{\circ}\text{C}$ 에서는 다이아몬드의 결정 성장 속도가 매우 느림을 알 수 있게 한다. 그러나 동일한 반응시간에서 substrate의 온도가 증가할수록 입자의 크기가 증가하는 현상 또한 발견할 수 있다. Fig. 4의 (c)와 (d)를 보면 5시간 동안 성장했지만 Fig. 2에 보이는 입자의 크기와 같거나 더 큰 것이 관찰된다. 이것은 다이아몬드의 입자 크기가 온도에 상당한 영향을 받고 있음을 알 수 있게 한다.

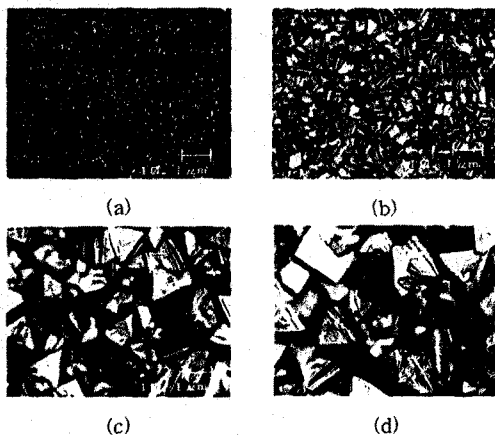


Fig. 4 Microscope images of diamond film, which deposited for 5hrs at different substrate temperature: (a)  $750^{\circ}\text{C}$ , (b)  $820^{\circ}\text{C}$ , (c)  $860^{\circ}\text{C}$ , (d)  $930^{\circ}\text{C}$

Fig. 5는 Fig. 4에 각각의 다이아몬드 표면에 대한 Raman spectra이다. substrate의 온도가 낮은 부분에 해당되는 (a)의 스펙트럼을 보면  $1334\text{cm}^{-1}$ 의 결정성 다이아몬드의  $\text{sp}^2$  결합의 peak 이외에도  $1500\text{cm}^{-1}$  부근에 넓게 피크가 상승된 것을 볼 수 있다. 이는 결정성 다이아몬드가 아닌  $\text{sp}^3$  carbon인 graphite에서 관찰되는 peak인데, 이러한 peak가 다이아몬드 박막의 표면에서 관찰되는 이유는 첫째, substrate의 온도가 낮으므로 다이아몬드의  $\text{sp}^3$  carbon이 성장했기 때문이고, 두 번째는 결정성 다이아몬드가 성장하기에 너무 짧은 시간이기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 substrate의 온도가 증가되는 (b), (c) 그리고 (d) 부분으로 갈수록  $1500\text{cm}^{-1}$  부근의 넓은 피크, 즉  $\text{sp}^3$  carbon이 감소되고 반면에  $1334\text{cm}^{-1}$ 의 결정성 다이아

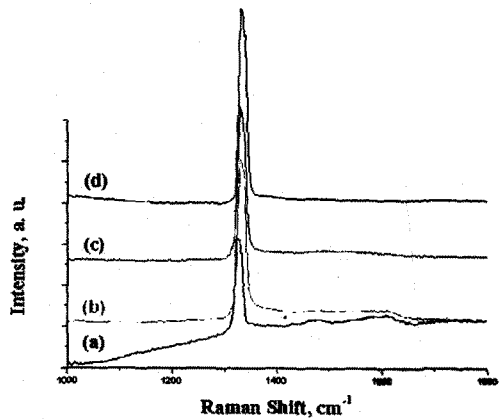


Fig. 5 Raman spectra of boron-doped diamond film(3hr)

몬드의  $\text{sp}^2$  결합의 peak의 강도가 상대적으로 강해지는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 substrate의 온도가 높아질수록 결정성 다이아몬드의 생성이 증가하는 빈도가 더욱 높아진다는 것을 의미한다. 따라서 다이아몬드 결정의 성장을 좌우하는 요인은 substrate이며, 고온일수록 큰 다이아몬드 결정의 성장이 촉진되며, 성장시간이 짧더라도 낮은 substrate에서 성장한 다이아몬드의 입자보다 그 크기가 상당히 증가된다는 것을 알 수 있었다.

### 3.3. Growth time에 따른 다이아몬드의 결정 성장 특성

Fig. 6은 붕소의 농도를  $10^2$  ppm으로 일정하게 하고 substrate의 온도를  $930^{\circ}\text{C}$ 로 고정하여 각각 1, 3, 5시간 동안 성장시킨 다이아몬드의 표면사진판 단면사진이다. 이 사진들은 다이아몬드의 결정성 성장을 좌우하는 요인이 성장시간이 아닌 substrate의 온도임을 증명해 주

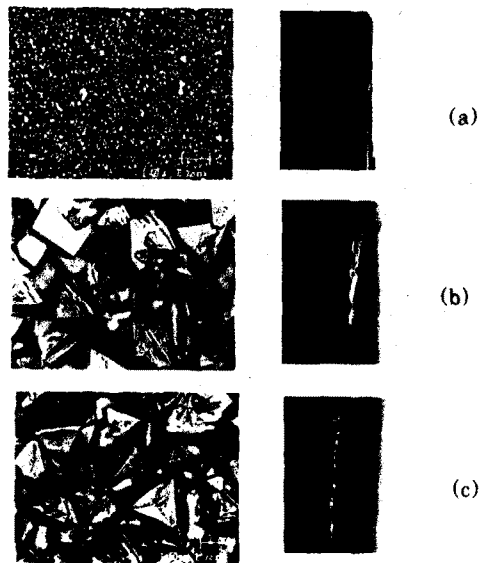
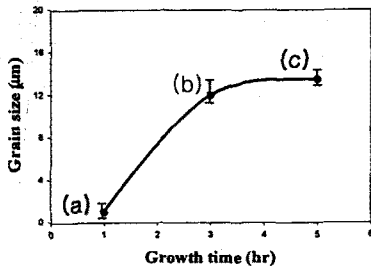


Fig. 6 Microscope images of diamond film, which deposited 1,3,5hrs respectively: (a) 1hr, (b) 3hrs, (c) 5hrs; Substrate temperature  $930^{\circ}\text{C}$

는 사진이다. substrate의 온도가 모두 930℃로 고정된 상태에서 단지 성장시간만을 변화시킨 것으로, 가장 짧은 1시간인 Fig.6의 (a)는 substrate의 온도가 높음에도 불구하고 그 입자의 크기가 크지 않은 것을 관찰할 수 있다. 그러나 3시간동안 성장한 Fig.6의 (b)는 (a)에 비해 상당히 입자의 크기가 커진 것을 알 수 있다. 이것은 다이아몬드가 일정한 크기가 되기까지는 어느 정도의 시간이 필요하다는 것을 말해준다. 그러나 성장시간이 입자의 크기를 결정하는 인자가 아니라는 것은 (c) 그림을 보면 쉽게 알 수 있다. 성장시간은 다이아몬드의 입자 크기를 좌우하는 것이 아니라 다이아몬드의 필름 두께를 좌우하는 요소임을 옆에 있는 각각의 단면사진을 보면 알 수 있다. 시간이 지남에 따라 필름의 두께가 증가되고 있는 현상을 관찰할 수 있다. 다음의 Fig.7은 시간과 입자의 크기, 그리고 시간과 필름의 두께를 그래프로 표현한 것이다.



(a)

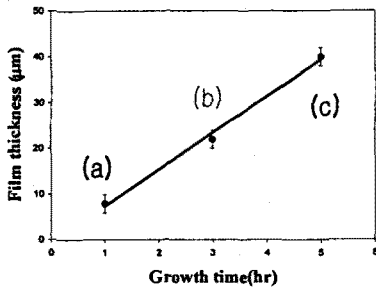


Fig. 6 Relationships between grain size and growth time(a), growth time and film thickness(b)

#### 4. 결 론

붕소가 ppm 도핑된 다이아몬드를 microwave plasma CVD 방법에 의해 제조하였으며, 제조된 다이아몬드의 표면을 laser microscope와 Raman spectroscopy에 의해 관찰하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 붕소가 도핑된 다이아몬드를 제조함에 있어 substrate의 온도구배를 실현시킴으로써 동일조건하에 각기 다른 온도에서 성장한 다이아몬드의 결정을 관찰하려 하였으며, 이는 substrate를 배치함에 있어 경사를 줌으로써 가능할 수 있었다.

2) substrate의 온도에 따른 다이아몬드의 결정성장 양상을 관찰한 결과 다이아몬드 결정의 크기는 온도에 따른 차이가 상당히 컸으며, 저온에서보다는 고온에서 결정의 크기가 매우 컸음을 관찰할 수 있었다.

3) 시간에 따른 다이아몬드의 결정성장 양상을 관찰한 결과 일정한 크기까지는 시간에 따라 다이아몬드의 결정이 커졌으나, 그 이상의 시간에서는 필름의 두께만 증가할 뿐 더 이상의 결정성장은 관찰할 수 없었다.

4) Raman 측정결과, 단시간, 저온에서 성장한 다이아몬드의 Raman spectrum은  $sp^3$ 의 peak가 증가하는 경향성을 보였으며, 장시간, 고온에서 성장한 것은 다이아몬드의  $1334cm^{-1}$ 에서 강한 peak를 관찰할 수 있었다.

위의 결과를 종합한 결과, 다이아몬드 결정의 성장에서 가장 중요한 인자는 substrate의 온도임을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. J. C. Argus, C. C. Hayman, *Science*, **241**, 913 (1988)
2. K. Hirabayashi, Y. Hirose, *Diamond Relat. mater.*, **5**, 48, (1996).
3. E. Popa, H. Notsu, T. Miwa, D. A. Tryk and A. Fujishima, *Electrochemical and Solid-State Letter*, **2**, 49, (1999).
4. E. Danielson, J. H. Golden, E. W. McFarland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, *Science*, **270**, 273, (1995).
5. M. Yanagisawa, L. Jiang, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Diamond Relat. mater.*, **8**, 2059-2063, (1996).
6. K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, *Diamond Relat. mater.*, **5**, 1002, (1996).
7. A. Sakhariva, L. Nyikos, Y. Pleskov, *Electrochemical Acta*, **37**, 973, (1992)
8. S. Morooka, T. Fukuji, K. Semoto, T. Tsubota, T. Saito, K. Kusakabe, H. Maeda, Y. Hayashi, T. Asano, *Diamond Relat. Mater.*, **8**, 42, (1992).
9. F. Silva, A. Gicquel, A. Tardieu, P. Cledat, Th. Chauveau, *Diamond Relat. Mater.*, **5**, 338, (1996)
10. N. Lee, A. Badzian, *Diamond Relat. Mater.*, **6**, 130, (1997)
11. H. Sasaki, M. Aoki, H. Kawarada, *Diamond Relat. Mater.*, **2**, 34(1992) *Phys. Chem.* **98**, 5314, (1994)