

MPCVD 방법에 의해 증착된 다결정 다이아몬드 박막의 결정성 및 표면 거칠기 향상에 관한 연구

신완철, 서수형, 박진석

한양대학교 전자전기제어계측공학과, 전자재료 및 부품연구센터

A study on the improvement of crystallinity and surface roughness of polycrystalline diamond films deposited by MPCVD method

Wan-Chul SHIN, Soo-Hyung SEO, Jin-Seok PARK

Dept. of Electrical Engineering, Center for Electronic Materials and Components, Hanyang University

Abstract - Polycrystalline diamond films are deposited by using a microwave plasma CVD system, where the bias-enhanced nucleation (BEN) method is employed. Effects of the varying microwave power, the surface treatment by hydrogen plasma, and the cyclic hydrogen etching during deposition on the crystallinity as well as on the surface roughness of deposited films are examined by Raman spectroscopy, SEM, and AFM. A novel method for achieving a smoother diamond surface is also suggested through the indirect wafer bonding and back-side polishing.

1. 서 론

다이아몬드는 밴드갭이 크고, 캐리어 이동도 및 파괴 전압이 큰 우수한 반도체 특성을 가지고 있으며 높은 열전도도와 높은 열전도도로 인하여 최근 능동 및 수동소자의 응용이 활발히 진행 중이다.^{[1][2]} 특히, 다이아몬드가 포함된 다층막 구조를 갖는 표면 탄성파 (SAW) 소자의 제조 시 다이아몬드 박막의 결정성과 표면 거칠기가 소자의 특성을 결정짓는 중요 변수로 알려져 있다.^[3]

따라서, 본 연구에서는 마이크로웨이브(MW) 전력을 변화시켜 이에 따른 다이아몬드 박막의 결정성과 거칠기의 변화를 살펴 보았으며, 식각 및 증착시간을 주기적으로 반복하여 다이아몬드 박막을 증착하는 cyclic 증착 및 후처리 공정으로서 수소 플라즈마에 의한 비다이아몬드 탄소상의 제거 등에 관한 연구를 수행하였다. 또한 다이아몬드가 증착된 Si 기판의 뒷면을 연마하여 다이아몬드의 후면을 표면으로 이용함으로써 매우 낮은 표면 거칠기를 갖는 다이아몬드 기판의 제조방법에 대하여 연구하였다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

MPCVD(Microwave Plasma CVD)방법으로 다이아몬드 박막을 증착하기 위해 여러 가지 전처리 방법이 있으나 본 연구에서는 핵생성 밀도가 가장 높은 것으로 알려진 BEN(Bias-Enhanced Nucleation) 방법을 사용하였다. 면적 $2 \times 2 \text{cm}^2$ 로 자른 Si(100) 기판을 세정한 후 부가적으로 바이어스 인가 시 핵생성을 촉진시키기 위하여 HF(1):DI(1) 비율의 용액에서 10분간 표면 식각을 수행하였다. 핵생성 단계에서 바이어스 전압 -200V를 30분 동안 인가 하였고 메탄농도는 5%로 고정하였으며, 성장 단계에서는 바이어스를 제거한 후 메탄농도를 0.5%로 고정하였다. 증착 시간은 마이크로웨이브 전력 변화에 관한 실험에서는 10시간이었으며 그 외의 실험에서는 6시간이었다. 마이크로웨이브 전력은 500W에서 800W까지 변화시켰으며, 이때 기판 온도는 610~715°C의 범위로 증가되었다. Cyclic 증착에서 한 주기(T_{cycle})를 120분으

로 고정하였고, 식각과 증착과의 상대적인 시간비(T_E/T_D)는 각각 0.11, 0.43, 1로 변화시켰으며 800W에서의 증착조건을 사용하였다. 또한, 800W에서 6시간동안 연속 증착한 후 수소 플라즈마로 식각하는 경우, 식각시간은 30~180분으로 변화시켰다. 표면탄성과 소자의 응용을 위하여 다이아몬드 박막의 후면(back-side)을 이용하여 표면 거칠기를 개선시키는 실험을 수행하였다.

증착된 다이아몬드 박막의 탄소 결합구조분석을 위하여 Triple Raman Spectroscopy(Jobin Yvon T64000)을 이용하였고 1000~1800 cm^{-1} 범위에서 spectrum을 얻었으며, I_D/I_G 를 정량적으로 분석하여 다이아몬드 박막의 결정성 향상을 관찰하였다. Raman spectrum 분석에 사용된 광원은 514.5nm 파장의 Ar laser이며, laser의 조사로 인한 열처리 효과를 피하기 위해 낮은 power (3.5mW)로 설정하였고, 장비의 분해능은 1.8 cm^{-1} 이었다. 다이아몬드 박막의 표면 형상을 관찰하기 위해 FE-SEM(JSP-6330F, JEOL)을 이용하여 측정하였고, RMS 거칠기를 측정하기 위하여 AFM(Auto Probe CP, Park Scientific Instruments)을 사용하였다.

2.2 결과 및 고찰

2.2.1 MW 전력 변화에 따른 결정성과 표면 거칠기

다양한 마이크로웨이브 전력 범위에 따라 증착된 다이아몬드 박막의 결정성과 표면 거칠기에 대해 조사하였다. 그림 1은 마이크로웨이브에 따른 Raman spectra의 변화를 나타낸 것이다. 마이크로웨이브 전력의 증가는 기판 온도를 증가시키는 효과가 있기 때문에 마이크로웨이브 전력을 증가시키에 따라 1332 cm^{-1} 의 다이아몬드 피크는 강도가 강하게 되는 경향을 나타내었으며, 비다이아몬드 피크의 강도는 보다 낮아졌다. 분석된 Raman spectra로부터 정량적으로 I_D/I_G 를 산출한 결과 다이아몬드 박막의 결정성이 마이크로웨이브 전력의 증가에 따라 향상되었음을 명확히 확인할 수 있었다.

그림 2는 마이크로웨이브 전력에 따른 표면 형상변화를

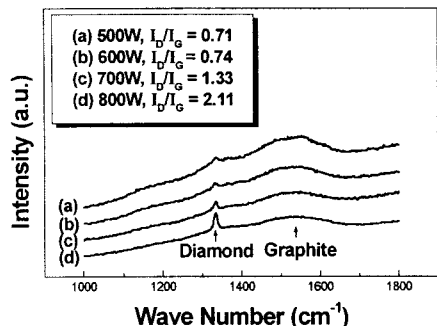


그림1 마이크로웨이브 전력에 따른 Raman spectra

나타낸 것이다. 가장 낮은 전력에서 얻어진 다이아몬드 박막의 표면은 요철 형태를 나타내고 있다. 그리고, 600~800W에서는 (100)면으로 구성된 표면형상을 나타내었으며, 마이크로웨이브 전력이 증가될수록 (100)면을 갖는 다이아몬드 결정립의 크기가 600W에서 1 μ m이었던 것이 800W에서 3 μ m 정도로 성장되었고 각각의 (100)면이 기울어져 교차된 표면형상을 나타내었다. 표면형태의 요철이 전력 증가에 의해 기판온도가 상승되면서 (100)면으로 전이되는 현상은 메탄농도 5% 이하에서 중간정도의 기판온도인 경우 형성된다는 기존의 연구 결과와 일치하는 것이다.¹⁴⁾

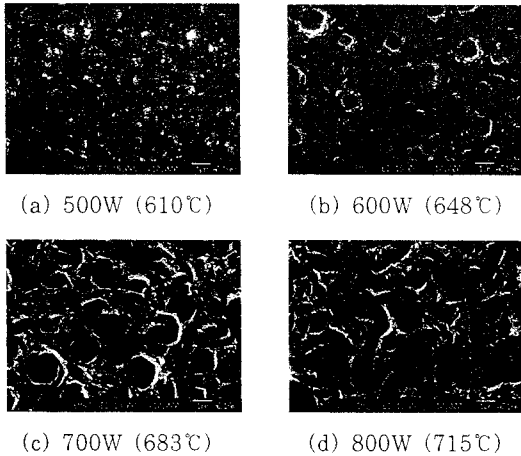


그림2 마이크로웨이브 전력에 따른 표면 형상 변화

그림 3은 마이크로웨이브 전력에 따른 표면 거칠기 변화를 나타낸 것이다. 마이크로웨이브 전력의 증가가 표면 거칠기와 어떤 관계가 있는지 정확하게 보고된 바는 없으나 본 연구에서 나타난 결과로는 마이크로웨이브 전력이 증가함에 따라 표면 거칠기는 감소했으며 이는 낮은 마이크로웨이브 전력에서는 다이아몬드 결정립의 성장이 이루어지지 않은 반면 마이크로웨이브 전력이 증가됨에 따라 결정립의 성장이 현저하게 일어나 표면에서 연속적인 박막이 형성되고 작은 결정립에 의해 형성된 요철이 제거되었기 때문으로 사료된다.

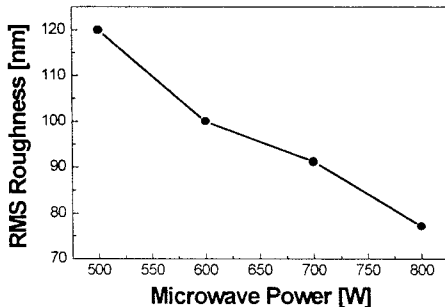


그림3 마이크로웨이브 전력에 따른 표면 거칠기 변화

2.2.2 수소 플라즈마에 의한 후처리 식각 효과

다이아몬드 박막을 6시간 증착한 후에 수소 플라즈마에 의한 식각시간에 따른 비다이아몬드상 제거와 표면 거칠기를 제어하는 효과를 살펴보았다. 우선 비다이아몬드상 제거를 통한 박막의 결정성 향상을 확인하기 위해서 Raman 분석을 수행한 결과, 그림 4와 같이 표면 식각 실험에 의해 후처리 식각시간을 증가시킬수록 비다이아몬

드상이 효과적으로 제거되었음을 확인하였다. 이는 이미 보고된 바와 같이¹⁵⁾ 증착된 박막의 표면에 존재하는 비다이아몬드상 비다이아몬드상이 수소이온(H⁺)에 의해 우선 식각이 이루어졌기 때문으로 사료된다.

또한, 후처리 식각시간에 따른 표면 거칠기 변화에 대하여 살펴본 결과, 그림 5와 같이 식각시간이 증가할수록 표면 거칠기가 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 다이아몬드 결정사이에 존재하는 비다이아몬드상을 수소이온이 식각함으로써 패인부분이 깊게 형성되어 표면 거칠기가 증가한 것으로 사료되며, Xia 등이 제시한 수소이온 플라즈마에 의해 식각된 다이아몬드 박막표면이 거칠어졌다는 보고¹⁶⁾와도 유사하다.

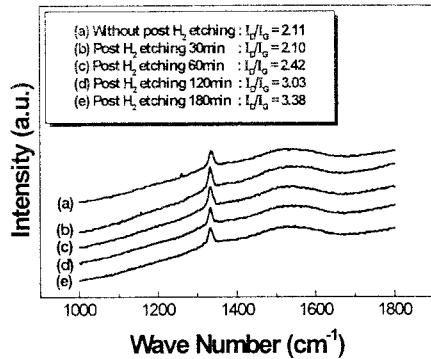


그림4 수소 플라즈마 식각 시간에 따른 Raman spectra

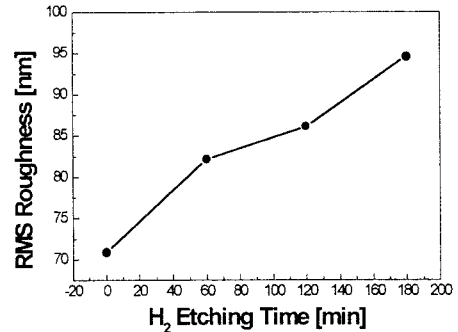


그림5 수소 플라즈마 식각 시간에 따른 RMS 거칠기

2.2.3 Cyclic 증착법에 의한 다이아몬드 박막 증착

다이아몬드 박막의 성장은 다이아몬드의 증착과 비다이아몬드상의 식각과정이 결합되어져서 수행되는 것으로 알려져 있다. 따라서, 식각과 증착을 교대로 변화시켜 증착함으로써 비다이아몬드를 식각과정에서 제거하여 다이아몬드의 결정성을 향상시키고자하였다. 그 결과, 그림 6에 제시된 바와 같이 주기(T_{cycle})를 120분으로 고정하고 식각 시간을 증가시킬수록 다이아몬드 박막의 결정성이 향상되었다. 이는 증착시에 수소원자와 수소이온이 비다이아몬드상을 식각하는 역할을 수행하게 되는데 수소이온이 수소원자보다 더 빠른 식각 속도를 갖기 때문에 수소이온에 의한 비다이아몬드상의 식각 효과로 인하여 다이아몬드 피크의 강도가 점차 증가한 것이며, 결과적으로 cyclic 증착을 통하여 비다이아몬드상이 제거된 것으로 판단된다. 다이아몬드 박막의 표면 거칠기를 향상시키기 위해 수소 플라즈마를 이용하는 것으로 알려져 있지만^{17,18)} 본 실험 결과에서는 그림 7에서 알 수 있는바와 같이 수소 플라즈마 처리를 하지 않은 경우에 비하여 오히려 RMS 거칠기가 증가하였다.

이러한 결과는 수소 플라즈마에 의한 후처리시 표면 거칠기가 증가된 결과로 설명이 가능하다. 즉, 증착후 수소 플라즈마에 의해 식각된 표면은 거친 상태를 나타내게 되고 그 위에 증착과 식각의 주기적 공정이 수행되기 때문에 고정된 주기적 시간($T_{\text{cycle}}=120$ 분)에서 식각시간이 증가됨에 따라 표면 거칠기가 증가된 경향을 나타낸 것으로 판단된다.

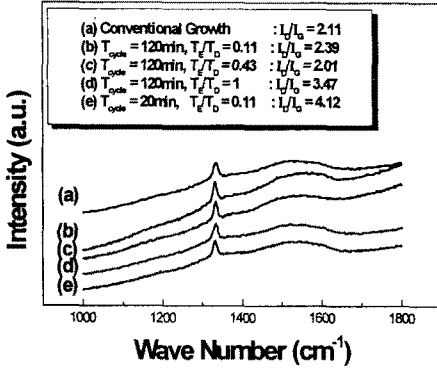


그림6 Cyclic 증착시 T_E/T_O 에 따른 Raman Spectra

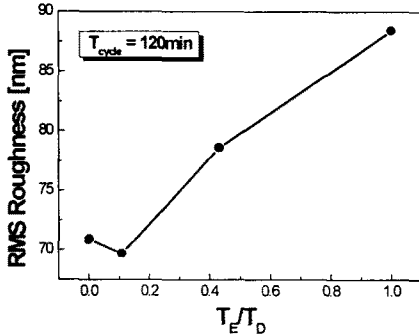


그림7 Cyclic 증착시 T_E/T_O 에 따른 RMS거칠기

2.2.4 다이아몬드 박막의 후면 제조

다이아몬드 박막의 후면(back-side)을 이용하여 SAW 소자용 기판을 제조하기 위한 공정으로 우선 표면이 세척된 Si(100) 기판위에 수 μm 두께의 SiO_2 박막을 증착하고, 그 위에 photoresist를 도포하여 이를 표면 탄성과 필터가 구성될 수 있는 크기로 patterning을 수행하였다. 그리고, 연속적으로 SiO_2 박막과 Si(100) 기판을 식각하였다. 이때 Si(100) 기판의 trench 깊이는 $10\mu\text{m}$ 이

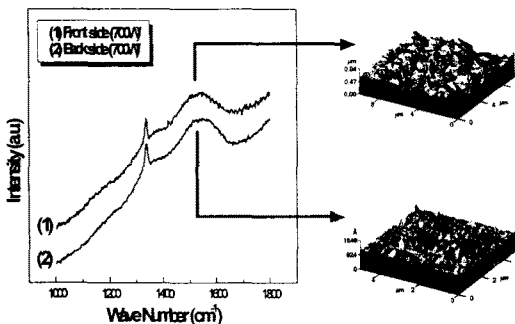


그림8 다이아몬드 박막의 표면과 후면에 대한 Raman spectra 및 AFM 표면형상

었다. 그리고 다결정 다이아몬드 박막을 증착한후 SiO_2 박막을 불산으로 제거하여 선택적 증착된 다이아몬드 박막을 얻는다. 이후 에폭시 사용하여 접착용 Si(100) 기판을 다이아몬드 박막이 증착된 면에 접착을 하였고, 이렇게 접착된 기판을 다이아몬드 박막 증착에 사용되었던 Si(100)기판의 뒷면을 기계적 래핑(lapping)과 정밀연마(polishing) 및 최종 공정으로 마찰을 이용한 화학적 정밀연마의 세 단계로 작업을 하여 제거한 후 pattern된 후면 다이아몬드 박막을 얻었다. 이렇게 실리콘 뒷면을 연마하여 최종적으로 드러낸 다결정 다이아몬드 박막의 후면을 Raman spectra와 AFM 분석을 통해 다이아몬드 특성과 표면 거칠기를 분석한 결과, 그림 8과 같이 다결정 다이아몬드임이 확인이 되었고 다결정 다이아몬드 박막의 Raman spectra 분석 결과와 유사한 특성을 나타내었으며, 표면 거칠기는 $5 \times 5\mu\text{m}^2$ 의 면적에서 10nm이하의 매우 우수한 표면 거칠기 값을 얻었다.

3. 결 론

MPCVD 방법을 이용하여 증착한 다이아몬드 박막의 결정성과 표면 거칠기를 향상시키기 위하여 마이크로웨이브 전력에 따라 살펴본 결과 전력이 증가할수록 다이아몬드 박막의 결정성과 표면 거칠기가 현저하게 향상되었으며, 수소 플라즈마에 의한 식각 시간이 증가할수록 다이아몬드 박막의 결정성은 크게 향상되었으나 표면 거칠기는 증가하였다. 또한 cyclic 증착법에 의해 증착된 다이아몬드 박막의 결정성은 크게 향상된 반면 역시 표면 거칠기는 증가하는 결과를 얻었다. 표면 탄성과 소자등의 응용을 위한 기판 제조시 증착된 다이아몬드 박막의 표면을 이용하기에는 거칠기가 큰 편이기 때문에 다이아몬드 박막의 후면을 기판으로 사용하기 위해 제조한 결과 10nm이하의 향상된 표면 거칠기를 얻었다. 따라서 cyclic 증착법과 다이아몬드 후면 제조 공정을 결합하면 향상된 기판 물성을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구는 한국과학재단 핵심전문연구(981-1212-036-2)의 연구비 지원과 한양대학교 전자재료 및 부품 연구센터(EM&C)시설/기자재 지원 등에 의하여 수행되었음.

(참 고 문 헌)

- [1] H.Nakahata, A.Hachigo, K.Itakura, S.Fujii, and S. Shikata, IEEE/EIA International Frequency Control Symposium and Exhibition, pp. 315~320, 1999
- [2] A. Hokazono, H. Kawarada, T. Ishikura, K. Nakamura, and S. Yamashita, Diamond and Related Materials, 6, pp. 339~343, 1997
- [3] M.B. Assouar, F.Benedic, O.Elmazria, M.Belmahi, R. Jimenez Rioboo, and P.Alnot, Diamond and Related Materials, 10, pp. 681~685, 2001
- [4] W.Zhu, H.S.Kong, and J.T.Glass, *Diamond films and coatings*. Noyes Publications N.J., pp. 292~293, 1996
- [5] C.M.Donnely, R.W.McCullough, and J.Geddes, Diamond and Related Materials, 6, pp.787-790, 1997
- [6] Y.Xia, T.Sekiguchi, W.Zhang, X.Jiang, W.Wu, and T.Yao, Journal of Crystal Growth, 213, pp. 328~333, 2000
- [7] R.E. Rawles, S.F.Komarov, R.Gat, W.G.Morris, J.B. Hudson, and M.P.D'Evelyn, Diamond and Related Materials, 6, pp. 791~795, 1997
- [8] C.Gu, X.Jiang, and Z.Jin, Diamond and Related Materials, 8, pp. 262~266, 1999