

산소첨가가 나노결정 다이아몬드 박막의 구조적 물성 및 금속과의 접합특성에 미치는 영향

최성호, 박재현, 박창균, 박진석
한양대학교 전자전기제어계측공학과

Effects of oxygen additive on structural properties and metal/diamond junction characteristics of nano-crystalline diamond thin films

Sung-Ho Choi, Jae-Hyun Park, Chang-Kyun Park, Jin-Seok Park
Dept. of Electric, Electrical, Control and Instrumentation Engineering, Hanyang University

Abstract - Diamond films including nanocrystallites are grown by microwave plasma chemical vapor deposition using O₂ additives and negative substrate bias at growth step. Effects of growth parameters on film properties are characterized by Raman spectra, SEM, and AFM images. It is found that the surface roughness and the microstructure of grown films can be controlled by changing O₂ gas ratio. The I-V characteristics are also investigated in terms of growth conditions of diamond films. The surface roughness and the sp² phase of the grown diamond films turn out to be crucial factors for reducing leakage currents at diamond/metal interfaces.

2. 본 론

2.1 실험과정

다이아몬드 박막은 실리콘(100) 기판 위에 MPCVD 방법으로 성장시켰으며, 수소 플라즈마에 의한 자연 산화막 식각, 음극 전압을 이용한 핵생성(bias enhanced nucleation, BEN) 및 2단계 결정성장의 공정을 수행하였다. 성장조건의 변화가 다이아몬드 박막의 결정 크기 및 비 다이아몬드상의 형성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 첫 번째 성장단계에서 동일한 공정을 수행하고 두 번째 성장단계에서 산소의 첨가량에 변화를 주어 실험을 수행하였다. 다결정 다이아몬드 박막에 첨가된 산소의 영향은, 첫 번째 단계에서 5.0sccm의 메탄을 첨가하고 -100V의 음극전압으로 나노 다이아몬드를 성장시킨 후, 두 번째 단계에서 산소의 첨가량을 0 ~ 2.0sccm으로 변화시키며 관찰하였다. 상세한 공정 단계에서의 조건 및 산소의 첨가량에 대한 변화를 표1과 표2에 요약하였다.

성장된 다이아몬드 박막의 결정 모양 및 표면 상태를 관찰하기 위하여 전계방출형 주사 전자 현미경(FE-SEM, JSM-6330F, JEOL)을 이용하였고, Raman 분광 분석(Raman microscope, LabRamIR, Jobin Yvon)을 통하여 결정질 및 박막을 형성하는 다이아몬드 상과 비다이아몬드 상, 나노 다이아몬드 상에 대한 형성의 상대적인 평가를 수행하였다. 또한, AFM(atomic force microscope, Autoprobe CP, PSI) 분석을 통하여 다이아몬드 박막의 표면 거칠기의 변화에 대한 경향을 관찰하였다.

표 1 MPCVD를 이용한 다이아몬드 성장 조건

| Conditions | MPCVD Process | | |
|------------------------|---------------|---------------|------------|
| | Etching | Carburization | Nucleation |
| MW Power(W) | 800 | 800 | 800 |
| Pressure(Torr) | 40 | 40 | 40 |
| H ₂ (sccm) | 100 | 100 | 100 |
| CH ₄ (sccm) | 0 | 5 | 5 |
| O ₂ (sccm) | 0 | 0 | 0 |
| Bias(V) | -200 | 0 | -200 |
| Time(min.) | 10 | 10 | 300 |

| Conditions | MPCVD Process | |
|------------------------|---------------|------------|
| | 1st Growth | 2nd Growth |
| MW Power(W) | 800 | 800 |
| Pressure(Torr) | 40 | 40 |
| H ₂ (sccm) | 100 | 100 |
| CH ₄ (sccm) | 5 | 5 |
| O ₂ (sccm) | 0 | 0 ~ 2.0 |
| Bias(V) | 100 | 100 |
| Time(min.) | 180 | 60 |

표 2 산소 첨가량에 따른 시편 분류

| A | B | C | D | E | F |
|-------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 0sccm | 0.2sccm | 0.5sccm | 1.0sccm | 1.5sccm | 2.0sccm |

1. 서 론

다이아몬드는 우수한 열전도도, 내열성, 내화학성, 반도체적 특성, 가시광선에서 적외선에 이르는 넓은 광투과성 등의 우수한 기계적, 열적, 전기적 및 광학적 특성을 동시에 지니고 있어 극한의 환경에서 견딜 수 있는 반도체 소자로서의 가능성이 기대되고 있다.[1] 특히 넓은 에너지 밴드갭으로 인한 광학 센서로서의 활용은 이미 활발한 연구가 진행중이며, 그 활용도에 대한 기대가 매우 크다.[2]

그러나 MPCVD (microwave plasma chemical vapor deposition) 방법으로 성장시킨 다이아몬드를 사용한 소자 제작시 다이아몬드 박막의 큰 거칠기 및 비다이아몬드 상, 결정입계 등의 결함은 금속과 다이아몬드의 계면 특성을 저하시켜 누설전류를 발생시키고, 이에 따른 소자의 특성을 저하시킨다. 따라서 계면 특성을 향상시키기 위해 다이아몬드 박막 표면의 거칠기를 줄임과 동시에 다이아몬드 표면에 존재하는 비다이아몬드 상 및 결함의 감소에 대한 연구가 선행되어야 한다.[3]

기존 보고에서는 다이아몬드의 표면 거칠기를 줄이기 위해 성장단계에서 비교적 높은 메탄 농도와 큰 음극전압을 인가하여 나노결정 다이아몬드의 성장이 제한되었다.[4] 하지만 큰 음극전압의 인가는 기판표면으로 향하는 이온에 과도한 에너지를 인가하여 기판 및 박막의 표면에 결함을 형성하게 되며, 중착 단계에서 이루어진 결합에 의해 균일하지 못한 결정 및 비다이아몬드 상의 증가를 관찰하게 되고, 이로 인한 금속과 다이아몬드 사이의 계면특성을 현저히 감소시키게 된다.

일반적으로 다이아몬드의 성장 단계 시 산소의 첨가는 비다이아몬드 상을 식각하여 다이아몬드의 결정성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.[5] 따라서 본 연구에서는 나노결정의 다이아몬드를 성장시킨 후 산소를 첨가하는 2단계 증착법을 사용하여, 표면의 거칠기를 줄임과 동시에 비다이아몬드상을 억제시켜 다이아몬드 박막의 물성 및 구조적 변화를 확인하였고, Mo/diamond의 접합을 형성하여 전류-전압(I-V) 특성을 확인하고, 면저항(sheet resistance)를 정량적으로 도출하였다.

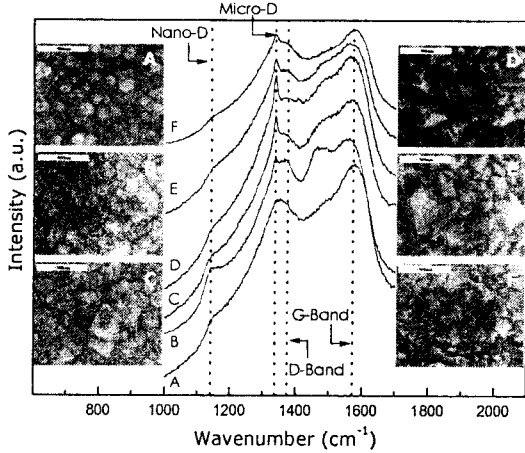


그림 1 산소 첨가 유량에 따른 다이아몬드 박막의 라만 분광 분석결과와 SEM 사진 (시편 A~F는 표 2에서 나타남.)

각 성장 조건에 따른 다이아몬드 박막의 전압-전류 특성은 SMU(source measurement unit)인 Keithley 236을 사용하였고, 측정된 전류-전압 데이터는 Labview v.6i 프로그램과 IEEE 488 GPIB 통신을 이용하여 수집하였으며, 이를 통해 다이아몬드 박막의 물성과의 관계를 도출하였다. 또한, 측정된 전류-전압의 관계를 통하여 다이아몬드 박막의 금속과의 접합시 면저항(ρ_c)을 수식을 통하여 정량적으로 도출하였다.

2.2 결과 및 고찰

본 실험에서는 산소 첨가의 유량에 따른 다이아몬드 박막의 물성의 변화 및 전류-전압 특성의 변화를 확인하기 위해, 비교적 높은 유량의 메탄가스를 첨가하고 옴극 전압을 인가하고 2차 성장단계에서 산소의 유량을 0 ~ 2.0sccm으로 변화시켜 나노결정 다이아몬드 박막의 형성을 유도하였다.

일반적으로 산소가스의 첨가는 sp^2 상으로 결합된 탄소상과 상호작용을 하여 sp^3 상태의 탄소상을 형성한다. 이로 인해, 다이아몬드의 결정성을 향상시키고, 비다이아몬드 상을 식각하는 역할을 한다고 보고되고 있다.[5]

이러한 현상은 본 연구의 결과에서도 나타나고 있다. 그림1의 라만 분광결과에서 약 $1140cm^{-1}$, $1332cm^{-1}$, $1350cm^{-1}$ 및 $1580cm^{-1}$ 에서 발생하는 피크는 각각 나노결정 다이아몬드, 마이크로결정 다이아몬드, D-Band 및 G-Band를 나타낸다. 산소를 전혀 첨가하지 않은 시편 A의 경우, 나노 및 마이크로결정의 다이아몬드 상은 거의 나타나지 않으며, 강한 비다이아몬드 상($1350cm^{-1}$, $1580cm^{-1}$)을 나타내고 있다. 산소의 첨가량을 증가시킬 경우 0.2sccm에서 가장 강한 나노결정 다이아몬드 상을 관찰할 수 있으며, 그 이상의 경우 점점 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 마이크로결정 다이아몬드 피크의 경우 1.0sccm의 산소 첨가량을 중심으로 점점 증가하다 다시 감소하였고, 또한 비다이아몬드 상은 산소의 첨가량을 증가시킬수록 점점 감소하였다.

이상의 결과에서 확인할 수 있듯이, 증착단계에서 첨가되는 산소는 다이아몬드 박막의 표면에서 발생할 수 있는 이차 핵생성을 억제시키고, 강한 C-O 결합으로 인한 비다이아몬드 탄소상을 식각한다. 하지만 과도한 산소의 첨가는 플라스마 내의 탄소의 농도를 상대적으로 낮추어, 박막 성장률을 저하시키고 나노 및 마이크로결정 다이아몬드의 형성을 억제한다.[6]

이는 SEM 사진에서도 확인할 수 있다. 그림 1의 각 시편에 대한 SEM 사진에서 산소의 첨가량을 증가시킬수록 다이아몬드의 결정성은 좋아지지만 과도한 산소의

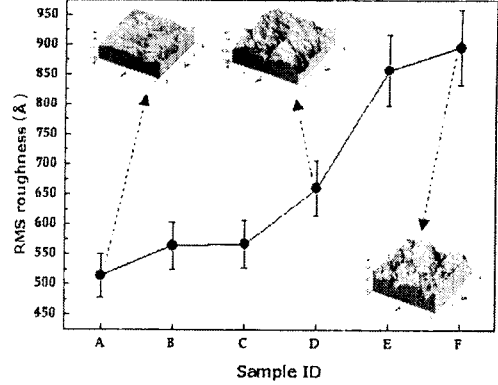


그림 2 시편 번호에 따른 다이아몬드 박막의 표면 거칠기 및 3D 사진 (시편 A~F는 표 2에서 나타남.)

첨가(1.5sccm 이상)는 다이아몬드의 성장속을 억제시켜 박막의 결정성이 떨어지며, 불균일한 박막을 형성하는 것을 알 수 있다. 산소를 첨가하지 않은 A와 마이크로결정 다이아몬드 성장이 가장 잘 성장된 D, 그리고 산소 첨가량이 많은 F를 비교하여 보면, 그 차이는 확실히 드러난다. A는 나노 및 마이크로결정 다이아몬드의 결정이 보이지 않을 정도로 결정성이 미약하며, D는 좋은 결정상과 고른 크기를 가지는 마이크로결정 다이아몬드를 쉽게 확인할 수 있다. 반면, F의 경우는 D에서 보이는 마이크로결정 다이아몬드가 전체적으로 많이 깎여져 입자크기가 고르지 못하고 울퉁불퉁하며 일정한 방향성을 가진 다이아몬드 결정을 보기가 어렵다. 또한 과도한 다이아몬드상의 성장 억제 및 식각으로 인한 표면 결함도 관찰할 수 있다.

그림 2는 금속과의 접합특성에 중요한 영향을 미치는 거칠기에 대한 각 시편에 따른 AFM으로 측정된 다이아몬드 박막의 표면 거칠기 변화에 대한 그래프와 각각 대표적인 시편의 3D 그림이다. 전체적으로 산소 첨가량이 증가할수록 표면 거칠기도 증가하는 경향을 보이는 것을 확인할 수 있다. 앞의 라만 분광 분석 결과와 SEM 사진으로 유추하여 볼 때, 다이아몬드의 결정입자가 나노에서 마이크로결정으로 크기의 증가로 인해 거칠기의 증가를 가져온 것으로 보인다. 또한 산소 첨가량이 많은 경우(1.5sccm 이상) 표면 결합으로 인해 급격한 거칠기 증가를 보여주는 것으로 사료된다.

산소를 첨가하지 않은 경우 다이아몬드 결정입자가 크지 않을 뿐만 아니라 생성이 미약하기 때문에 표면 거칠기가 그다지 크지 않고 상당히 고르게 나타났다. 산소를 비교적 적게 첨가한 B와 C는 결정성도 가지면서 대체로 낮은 거칠기를 보이나 다이아몬드의 결정성이 가장 좋았던 D의 경우 그 거칠기가 증가하였고 E와 F는 상당히 큰 거칠기를 보이고 있다.

그림 3은 다이아몬드 박막의 전류-전압 특성을 측정하기 위해 형성한 금속(Mo) 전극의 패턴형상이다. 색이 있는 부분은 폭이 $100\mu m$ 인 금속 전극을 나타내며, 전극 사이의 폭은 안쪽부터 각각 $20\mu m$, $50\mu m$, $100\mu m$ 이다. 그림 4는 그림 3의 가장 바깥쪽 패턴의 전류-전압 특성 및 금속과의 접합을 하지 않았을 경우 다이아몬드 박막에 10V의 전압을 인가하였을 때의 전류 값이다. 증착된 패턴은 ohmic특성을 나타낸다.

$$\rho_c = \left\{ \frac{2\pi r_1 r_2}{(r_1 + r_2) \sqrt{\rho_s}} \left[R - \frac{\rho_s}{2\pi} \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) \right] \right\}^2 \quad (1)$$

식(1)에서 금속 전극이 증착된 다이아몬드 박막의 면저항(ρ_c)을 산출할 수 있다. 여기서 r_1 , r_2 는 그림 3에 나타난 바와 같이 중심으로부터 금속 전극까지의 거리이며, R 은 두 전극사이의 전류-전압특성으로 측정된 저항값이다. 또한 ρ_s 는 금속 전극을 하지 않고 직접 다이아몬드 박막에서 측정된 면저항이다.[7] 각각의 값은 표 3에 자세히 나타나 있다.

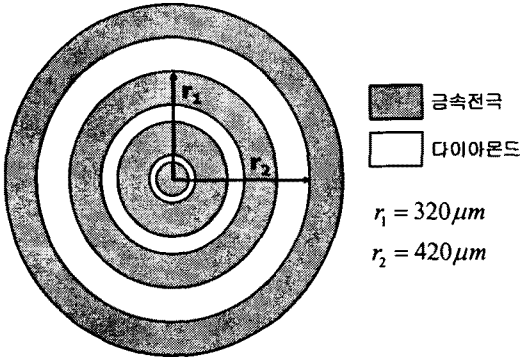


그림 3 전류-전압 특성의 측정을 위한 금속 패턴. 금속은 Mo를 사용하였고, 금속 전극 사이의 간격은 안쪽부터 각각 20 μm , 50 μm , 100 μm 이며 패턴된 금속의 폭은 모두 100 μm 이다.

표 3. 다이아몬드 박막의 측정된 저항값(R , I-V 특성의 기울기), 금속전극이 없을 경우의 면저항(ρ_s) 및 금속 접합시 면저항(ρ_c).

| Sample ID | $R(\Omega)$ | $\rho_s(\Omega)$ | $\rho_c(\Omega\text{-cm})$ |
|-----------|--------------------|--------------------|----------------------------|
| B | 6.84×10^1 | 5.00×10^8 | 5.69×10^3 |
| D | 1.90×10^2 | 3.45×10^7 | 6.24×10^1 |
| E | 4.73×10^2 | 1.04×10^8 | 6.01×10^2 |
| F | 7.48×10^2 | 7.14×10^7 | 3.51×10^2 |

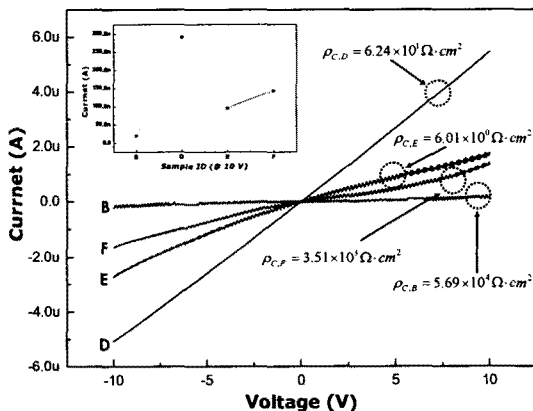


그림 4 금속 전극이 증착된 다이아몬드 박막의 전류-전압 특성(larger graph) 및 금속을 증착하지 않았을 경우 10V에서의 전류특성(smaller graph). B~F는 각각 표 2에 나타난 시편 번호이며, ρ_c 는 측정된 값으로부터 도출된 다이아몬드 박막의 면저항임.

그림 4에서 시편 D의 경우, 낮은 표면저항 및 적절한 나노결정/마이크로결정 다이아몬드로 인해 가장 좋은 ohmic 특성을 나타냄을 확인할 수 있다. 하지만 다이아몬드 박막의 sheet resistance는 오히려 시편 E에 비해 저하된 특성을 보인다. 이는 증착된 다이아몬드 박막에 발생한 결정립계 및 격자 불일치 등의 표면결함에 의해 표면에서의 누설전류가 발생되어, ρ_c 의 값을 떨어뜨려

생기는 현상으로 유추할 수 있다. 시편 E의 경우는 그림 1의 라만 결과에서 확인할 수 있듯이, 나노결정 다이아몬드, 마이크로결정 다이아몬드 및 비다이아몬드상이 적절히 혼재되어 있는 상태이다. 시편 B의 경우에는 강한 나노결정 다이아몬드 상에 의해 발생하는 다량의 결정립계에 의한 표면의 누설전류로 낮은 ρ_s 의 값을 나타내며, 1450 cm^{-1} 근처에서 나타나는 SiC관련 밴드로 인해[8] 상당히 저하된 전류-전압 특성을 나타낸다. 또한 시편 F에서는 많은 산소 가스의 첨가량으로 인해 다이아몬드 박막의 형성이 어려웠으며, 이에 따라 저하된 전류-전압 특성을 보이고 있다.

3. 결 론

본 연구를 통하여 산소가 첨가된 다이아몬드 박막의 결정 크기 및 구조, 표면의 거칠기는 다이아몬드 전류-전압 특성과 매우 밀접한 관련이 있음을 실험적으로 규명하였다. 다이아몬드 박막의 성장시 첨가되는 산소 가스는 다이아몬드의 결정성을 향상시키며 비다이아몬드상을 식각시키지만, 과도한 산소 가스의 첨가는 다이아몬드 상의 형성을 저하시켜 박막의 질을 떨어뜨렸다. 또한 산소가스의 첨가량이 증가될수록 박막의 표면 거칠기는 점점 증가되었다. 산소가스의 첨가가 1.0sccm의 경우 10V에서 5.47 μA 로 가장 우수한 전류-전압 특성을 나타내었지만, ρ_c 의 값은 오히려 저하되는 현상을 나타내었다. 반면, 1.5sccm의 경우 전류-전압 특성은 1.0sccm의 경우보다 떨어졌지만, 상당히 큰 ρ_s 의 값으로 인해 60.1 $\Omega\text{-cm}$ 의 가장 우수한 ρ_c 값을 보여주었다. 다이아몬드 박막의 물성과 면저항의 관계를 정량적으로 규명하는 것은 해결해야 할 과제이며, 다이아몬드를 이용한 소자의 제작시 가장 뛰어난 접합 특성을 규명하는 연구를 추가적으로 진행 중이다.

본 연구는 한양대 전자재료 및 부품 연구센터(EM&C)의 연구시설 및 기자재를 이용하여 수행되었음.

[참고문헌]

- [1] A. Feldman, Y. Tzeng, W.A. Yarbrough, M. Yoshikawa, and M. Murakawa, "Applications of diamond Films and Related Materials : 3rd International conference", Proceedings of the applied diamond conference, 1995
- [2] J.F. Hochedez, P. Bergonzo, M.C. Castex, P. Dhez, O. Hainaut, M. Sacchi, J Alvarez, H. boyer, A. Deneuille, P. Gibart, B. Guizard, J.P. Kleider, P. Lemaire, C. Mer, and E. Monroy, "Diamond UV detectors for future solar physics missions", Diam. Relat. Mater., 10, 673, 2001
- [3] M. Razeghi and A. Rogalski, "Semiconductor ultraviolet detectors", Appl. Phys. Lett., 79, 7433, 1996
- [4] Matthew S. Alexander, Matthew N. Latto, Paul W. May, D. Jason Riley, G. Pastor Moreno, "A simple route to Ohmic contacts on low boron-doped CVD diamond", Diam. Relat. Mater., 12, 1460-1462, 2003
- [5] C.J. Tang, A.J. Neves, A.J.S. Fernandes, "Study the effect of O₂ addition on hydrogen incorporation in CVD diamond, Diam. Relat. Mater., 13, 203-208, 2004
- [6] A.P. Dementjev, M.N. Petykhov, "The roles of H and O atoms in diamond growth", Diam. Relat. Mater., 6, 486-489, 1997
- [7] Congmian Zhen, Xueqin Liu, Zhijun Yan, Hengxiang Gong, Yinyue Wang, "Characteristics of Au/Ti/p diamond ohmic contacts prepared by r.f. sputtering", Surface and Interface Analysis, 32, 106-109, 2001
- [8] A.C. Ferrari, J. Robertson, "Origin of the 1150 cm^{-1} Raman mode in nano crystalline diamond", 63, 121405, 2001