Journal of Korean Association of Crystal Growth
Vol. 4, No. 1 (1994) 92-99

마이크로웨이브 화학 기상 증착법을 이용한 다이아몬드 박막의 증착

김성훈, 박영수, 이조원
삼성종합기술원 신소재연구실, 수원, 440-600

Deposition of diamond thin film by MPECVD method

Sung Hoon Kim, Young Soo Park and Jo-Won Lee
New Materials Lab., Samsung Advanced Institute of Technology, Suwon 440-600, Korea

요 약 마이크로웨이브 화학 기상 증착법을 이용하여 n형 Si(100) 기판위에 다이아몬드 박막을 증착하였다. 다이아몬드의 핵생성 밀도를 향상시키기 위하여 Si 기판을 다이아몬드 분말로 전처리하거나 negative bias를 인가하여 다이아몬드 박막을 증착하였다. 전처리한 기판에서는 다이아몬드의 순수도가 전체압력이 증가함에 따라 (20~150 Torr) 향상되었으며 bias 인가시에는 CH_4 농도와 전체압력에 따라 다이아몬드의 생성유무가 결정되었다. 플라즈마의 이온에 의해 기판위에 생성되는 전류를 CH_4 농도, bias 전압, 그리고 전체압력에 따라 측정하였으며 그 결과를 다이아몬드 박막의 생성 조건과 관련시켜 검토하였다.

Abstract Diamond thin film was deposited on n type (100) Si substrate by MPECVD(Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). For the increase in nucleation density of diamond, Si substrate was pretreated by diamond powder or negative bias voltage was applied to the substrate during the initial deposition. In the case of pretreated Si substrate, the diamond thin film quality was enhanced with increasing the total pressure in the range of 20~150 Torr. For the negative bias voltage, the formation condition of the diamond was seriously affected by CH_4 concentration and total pressure. The formation condition will be discussed with electrical current of substrate generated by plasma ions which depend on CH_4 concentration, bias voltage, and total pressure.

1. 서 론

다이아몬드는 지구상의 물질 중 가장 강한 경도를 가지고 있어 지금까지 주로 공구류 분야에 응용되어 왔으나 최근 다이아몬드 자체의 뛰어난 물리적 특성을 응용한 분야인 광학 음향분야 그리고 광전자 반도체분야 등으로 그 영역이 점점 넓어지고 있다[1]. 특히, 다이아몬드는 광범위 광투과성을 갖고 있을 뿐만 아니라 band gap 에너지가 크고 열전도도가 높아

서 다이아몬드 박막을 반도체 소자에 적용하게 되면 열발생이 큰 걸림돌로 되어있는 우주항공 분야, 초고집적 소자분야, 그리고 고온, 고주파, 고속 소자분야 등 지금까지 그 실현성이 어려웠던 반도체 소자분야에서 획기적인 혁신을 이룰 수 있게된다[1-3].

다이아몬드 박막을 반도체 소자에 응용하기 위해서는 핵 생성 밀도 향상을 통한 epitaxial 막의 성장이 요구되고 있다. 지금까지 알려진 핵생성 밀도 향상방법은 다이아몬드 분말이나 paste 등을 이용한 전처리 방법과 SiC등의 중간층 생성방법 그리고 negative bias를 인가하는 방법등이 있다[4-5]. 다이아몬드 분말을 이용한 전처리 방법은 핵생성 밀도를 최고로 증가시킬 수 있어 고순도의 다이아몬드 박막을 빠른 속도로 얻을 수 있으나 기존의 기판에 흠을 유발하는 단점이 있다. 이에 반하여 bias 인가법은 기판에 흠이 없이 다이아몬드 박막을 증착할 수 있어 반도체 소자 및 광학 분야에서 그 응용성이 확대되고 있다[5].

다이아몬드 박막은 증착시에 흑연과 amorphous carbon과 같은 nondiamond 성분이 포함되게 된다. 따라서 순수한 다이아몬드 박막을 생성하게 하는 증착 조건에 많은 연구가 있어 왔으며 대개 CH_4 농도가 1% 내외, 기판온도가 800℃ 이상의 고온에서 다이아몬드 박막의 순수도가 향상됨이 알려져 있다[6-7]. 다이아몬드 박막에 나타날 수 있는 가능한 결정면은 {111}, {110}, {311}, {331}, {100} 등이 있으며 이중 {111}, {110}, {100}으로 이루어진 morphology가 다이아몬드 박막의 표면에 주로 나타나고 있다[8]. 결정면 중 {111}면은 매우 거친 형상을 나타내는 반면에 {100}면은 매끈한 표면을 보이고 있다[9-10]. 다이아몬드의 morphology를 변화시키는 주인자로는 기판온도, CH_4 농도 등을 들 수 있는데 기판온도가 상승함에 따라 다이아몬드의 알갱이가 {111}면이 우세한 Octahedral 구조에서 {100}면이 우세한 Cubic 구조로 변화되고[9] CH_4 농도가 증가함에 따라 다이아몬드 박막의 막 표면에 {100}면이 우세해 진다는 보고[11]가 있다. 따라서 광학 및 반도체 소자 등에 요구되는 고품위의 다이아몬드 박막을 얻기 위하여는 매끈한 표면을 갖고있는 {100}면의 생성과 아울러 박막이 순수한 다이아몬드 만으로 이루어지게 하는 반응조건 및 방법의 설정이 중요하다. 이와 같이 다이아몬드 박막의 증착변수에 관한 연구는 주로 CH_4 농도와 기판온도에 관하여 집중되어 있고 최적 조건도 알려져 있으나 전체압력에 관한 연구는 많이 보고되고 있지 않다.

본 연구에서는 다이아몬드 분말로 전처리한 기판에 대하여 일반적인 증착압력 조건(50 Torr 이하) 보다 높은 압력인 150 Torr 까지 압력을 증가시키면서 다이아몬드 박막을 증착하였고 그때의 박막 순수도 및 morphology를 조사하여 그 결과를 비교 검토하였다. 또한 전처리 과정없이 negative bias를 인가한 기판에 대하여 증착변수(CH_4 농도와 전체압력)에 따른 다이아몬드 박막의 생성 유무를 확인하였으며 그 결과를 플라즈마의 이온에 의해 생성된 기판위의 전류를 측정한 결과와 상호 관련시켜 검토하였다.

2. 실험방법

Fig. 1은 마이크웨이브 화학 기상 증착 장치(ASTeX HPMM 1.5kW)를 보여주고 있다. Generator에서 발생된 마이크로웨이브는 quartz window 를 통하여 반응기내에 도입시켜 기판위에서 plasma가 발생되도록 하였다. 기판의 온도는 graphite susceptor를 유도 가열하여 조절하였으며 susceptor 뒷면에 위치한 K형 thermocouple로 기판온도를 측정하였다. 반응중의 기판온도는 전자동 온도 조절기(Eurotherm 847)로 일정하게 유지시켰고 반응기벽은 냉각수로 식혀 cold-wall 조건을 유지시켰다. 반응기체로는 H_2(99.9999%)와 CH_4(99.99

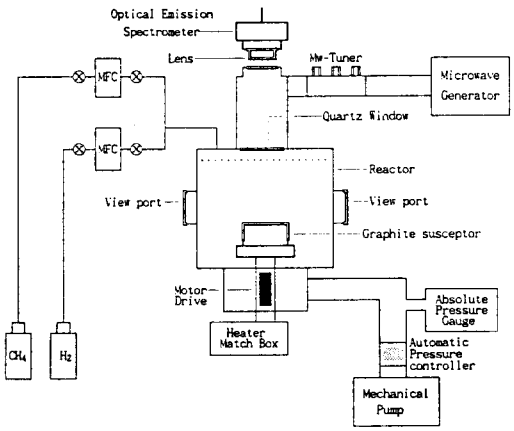

Fig. 1. Schematic diagram of MPECVD system.

%)를 정제과정 없이 사용하였으며 각 기체의 유량은 반응기 전단에 설치된 유량조절기(Tylan model FC260)로 조절하였다. 유량조절기를 통과한 반응기체는 반응기내에 주입 전에 혼합시켜 기판 위에서 균일하게 분사시켰다. 반응기내의 전체압력은 outlet 쪽에 설치된 자동 압력 조절장치(MKS 253A)로 일정하게 유지시켰다.

기판은 직경 1.5 × 1.5 cm의 n형 Si(100) wafer를 사용하였다. Si 기판의 전처리는 30㎛ 크기의 다이아몬드 분말을 acetone 용액에 넣어 기판을 담근 후 ultrasonic cleaner로 30분간 초음파 진동시켰다. 전처리된 기판은 BOE (buffered oxide etchant) 용액에 10초간 담그고 deionized H_2O로 세척한 후 질소기체로 말려서 반응기내에 장착하였다. 반응공정 순서는 다음과 같다. 먼저 mechanical pump를 이용하여 10^{-2} Torr 까지 반응기내를 진공화시킨 후 CH_4 기체를 주입하면서 기판의 온도를 상승시켰다. 기판의 온도가 반응온도에 도달했을 때 H_2 기체를 주입시켜 최종적으로 기판의 온도를 반응온도에서 일정하게 유지되도록 조절하였다. 반응기내의 전체압력을 40 Torr에 맞춘 후 1300W의 출력으로 마이크로웨이브 plasma를 발생시켰다. 각 반응조건에 따라 마이크로웨이브 tuner를 조절하여 plasma를 안정화시켰다. 전처리 안한 기판의 경우에는 기판 장착 후 초기반응 20분간 −230V의 DC bias 를 인가하였다. 각 경우의 실험조건은 Table 1에 나타내었다. 플라즈마의 이온에 의한 기판위의 전류 측정은 graphite susceptor 뒷면에 위치한 bias 단자에 미세 전류 측정기를 접속시켜 실시하였다.

다이아몬드 박막의 순수도는 Raman 분광기(SPEX 1404)로 측정하였으며 박막의 표면과 단면은 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, Hitachi S-2400)을 이용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 다이아몬드 분말로 전처리한 경우

Table 1
Deposition conditions of diamond thin film

실험조건 / 기판 전처리상태	H_2유량 (sccm)	CH_4유량 (sccm)	반응온도 (℃)	M_wPower (W)	반응시간 (hrs)	전체압력 (Torr)	Diamond분말 전처리시간	Bias전압
Diamond 분말로 전처리한 경우	492.8	7.2	850	1300	3	20~150	5시간	-
Negative bias 를 인가한 경우	전체유량: 500sccm CH_4농도: 1 ~ 6%		850	1300	0.3	10~ 60	-	−230V

Fig. 2 는 전체압력 변화에 따른 증착된 박막의 Raman spectrum을 나타내고 있다. Raman spectrum의 sensitivity는 graphite와 amorphous carbon이 순수 다이아몬드 보다 약 30배 이상 민감함으로[12] 다이아몬드 박막의 순수도를 측정하는데 가장 이상적인 분석장치이다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 전체압력이 증가함에 따라 다이아몬드의 전형적인 peak ($1332cm^{-1}$)의 intensity(I_D)가 증가하고 주로 graphite와 amorphous carbon인 nondiamond의 전형적인 peak band($\sim 1500cm^{-1}$)[12-14]가 감소함을 알 수 있다. 또한 낮은 압력에서는 주로 unsaturated aromatic ring의 전형적인 peak ($1100cm^{-1}$)[13-14]이 보여지나 전체압력이 증가함에 따라 $1100cm^{-1}$의 peak과 $1500\,cm^{-1}$의 peak band 가 나타나지 않고 단지 $1332cm^{-1}$의 순수한 diamond peak만이 존재함을 알 수 있다. 이는 전체압력이 증가함에 따라 다이아몬드 박막의 순수도가 향상됨을 의미하고 있다.

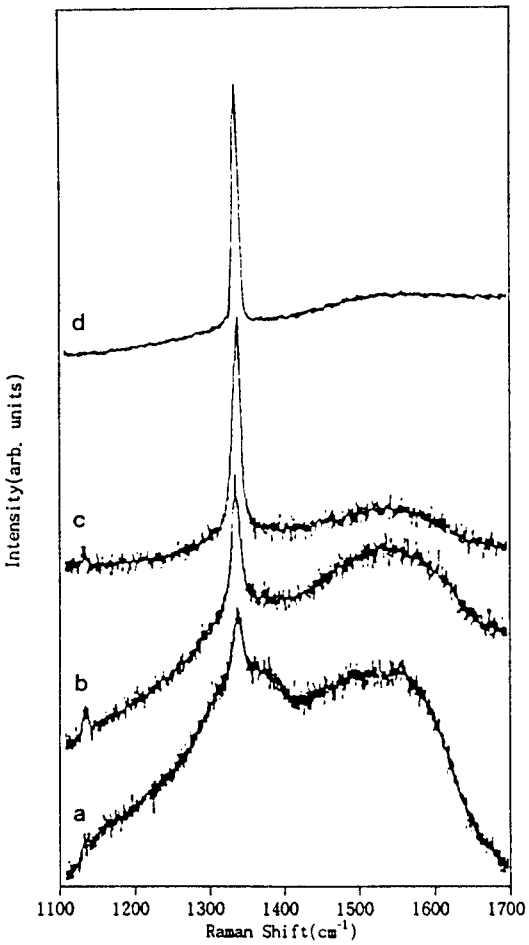

Fig. 2. Raman spectra of diamond thin film with total pressure (a) 27.5 Torr, (b) 40 Torr, (c) 60 Torr and (d) 150 Torr.

Fig. 3과 4는 각각 전체압력 증가에 따른 다이아몬드 박막 표면과 단면의 주사 전자 현미경 사진들이다. Fig. 3a에서 볼 수 있듯이 매우 낮은 압력(27.5 Torr)에서는 박막의 표면이 뚜렷한 결정형상을 나타내고 있지 않다. 이것은 박막내에 nondiamond 성분이 많이 포함되어 있다는 것을 의미하며 $1500cm^{-1}$의 peak band들이 현저하게 나타나는 Raman spectrum (Fig. 2a)으로 부터도 이 결과를 확인할 수 있다. 반응기내의 전체압력이 증가함에 따라 박막 표면은 다이아몬드의 {111}(Octahedral 모양)과 {100}(Cubic 모양)이 뚜렷이 보이기 시작하며(Fig. 3b-3e) 압력이 증가함에 따라 증착 면적은 감소하였다. 동일한 반응시간내에 증착된 다이아몬드 박막 단면의 주사 전자 현미경 사진들(Fig. 4)로부터 박막의 증착 속도를 계산한 결과 압력이 증가함에 따라 증착속도는 증가하며 가장 높은 압력에서는 박막의 성장속도가 약 2μm 정도(Fig. 4f)로 매우 빨라짐을 알 수 있었다. 또한 가장 높은 압력에서는 다이아몬드의 결정면들이 점점 커지며 columnar 형상을 보이면서 성장함을 알 수 있다. 이 결과로부터 전체압력이 증가할 때 즉, 다이아몬드의 순수도가 향상되는 조건에서는 박막내의 다이아몬드들의 결정크기가 증가하며 박막성장은 columnar 형상을 따름을 알 수 있다.

한편 전체압력 150 Torr 일때에 {111}면에서 형성된 것으로 보이는 매우 거친 형상들이 존재함을 볼 수 있다(Fig. 3f). 이와 같은 형상

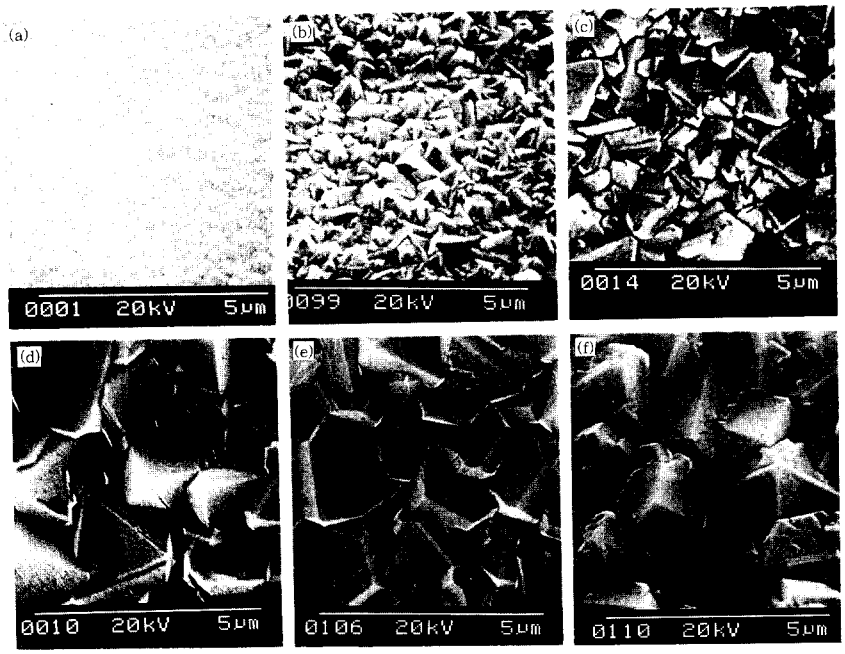

Fig. 3. SEM mircrographs of thin film surfaces with total pressure (a) 27.5 Torr, (b) 40 Torr, (c) 60 Torr, (d) 80 Torr, (e) 100 Torr and (f) 150 Torr.

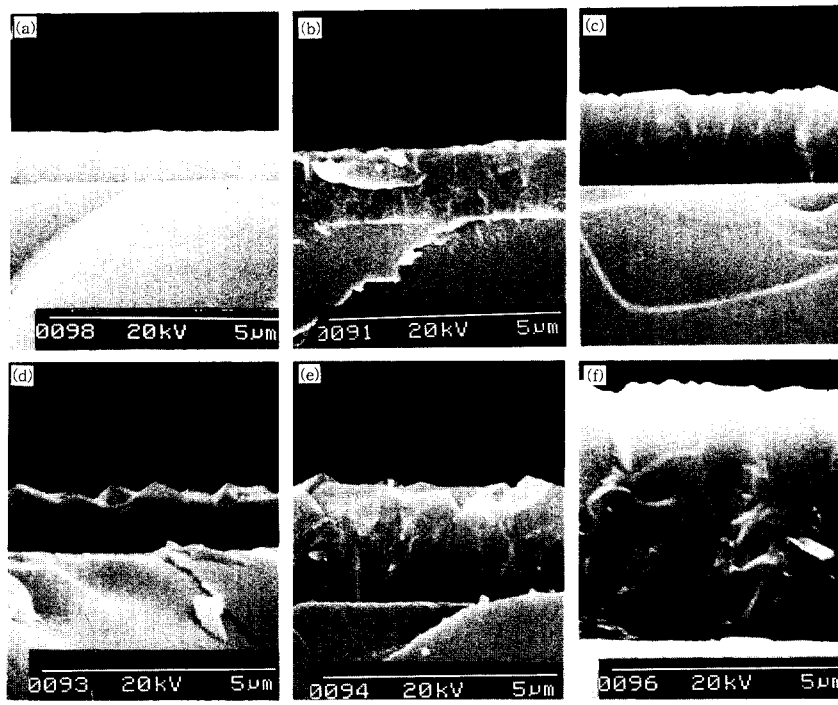

Fig. 4. Cross sectional SEM micrographs of thin film with total pressure (a) 27.5 Torr, (b) 40 Torr, (c) 60 Torr, (d) 80 Torr, (e) 100 Torr and (f) 150 Torr.

은 전체압력 100 Torr일 때에도 역시 {100}면으로 보이는 매끈한 사각형의 면과 {111}면으로 보이는 거친면들을 다시한번 볼 수 있다. 다이아몬드의 2차 핵생성이 주로 일어나는 {111}면에서는 방향성이 다른 {100} 면과 {110}면이 생성된다는 보고[15]가 있는 반면에 같은 방향성을 보이는 {111}의 twin들이 생성된다는 보고[16]가 있다. Fig. 2d의 Raman spectrum에서는 150 Torr 조건에서 nondiamond 성분이 많지 않음을 나타낸다. 따라서 100 Torr와 150 Torr에서의 거친면은 {111}면에 생성된 {110}면들일 것으로 생각되지만 구체적인 생성 mechanism은 분명하지가 않다.

전체압력에 따라 plasma의 크기와 density의 변화를 관찰한 결과 압력이 증가함에 따라 plasma의 크기는 감소하는 반면 density는 증가하여 높은 압력에서는 plasma의 중심부가 백색광을 나타냄이 관찰되었다. 이와같은 원인은 압력이 증가함에 따라 반응기내의 반응기체들의 양은 많아지나 마이크로웨이브의 출력은 일정함으로 동일한 양의 기체를 플라즈마화 시킴에 따라 plasma의 density는 증가되나 크기는 줄어드는 것으로 생각된다.

3.2. Negative bias를 인가한 경우

Fig. 5는 압력과 CH_4 농도에 따라 핵 생성이 결정되는 실험조건을 보여주고 있다. 전처리하지 않은 기판의 bias 전압은 −230V로 일정하게 유지하였으며 반응시간 20분 후의 핵 생성 유무는 주사 전자 현미경으로 관찰하였다. 그림에서 알 수 있듯이 핵 생성이 이루어지기 위해서는 전체압력이 증가함에 따라 CH_4 농도가 증가해야 됨을 알 수 있다. 전체적으로 CH_4 농도가 증가함에 따라 핵 생성이 잘 되는 것으로부터 핵생성은 CH_4에서 생성되는 탄소의 양, 즉, 플라즈마내에서 CH_4가 분해되어 생성되는 CH 또는 C_2의 양과[17] 밀접한 관계에 있음을 알 수 있다.

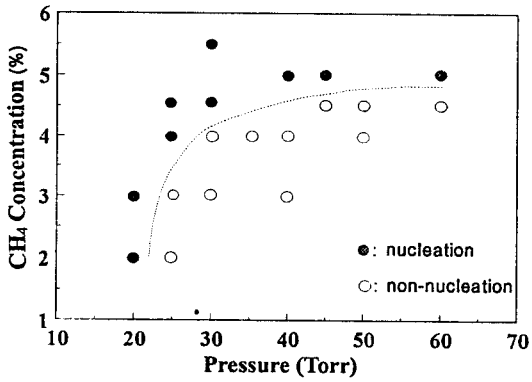

Fig. 5. Conditions of CH_4 concentration and total pressure for the nucleation of diamond on non-pretreated substrate. (Temp.: 850℃, Mw Power: 1300W, Bias: -230V, Reaction Time: 20min).

Fig. 6은 CH_4 농도, bias 전압, 그리고 전체압력에 따라 기판위에 도달하는 이온에 의해 생성되는 전류값의 변화를 보여주고 있다. Fig. 6a는 CH_4 농도가 증가함에 따라 전류의 값이 감소함을 보여준다. 일반적으로 CH_4 농도가 증가함에 따라 플라즈마내의 C_2 및 CH의 상대적인 양은 증가하고 H의 상대적인 양은 감소함으로[17] 탄소로부터 생성되는 이온들에 의해 생성되는 전류의 크기는 작음을 알 수 있다. Fig. 6b는 negative bias의 전압이 증가함에따라 플라즈마 이온에 의한 전류의 값이 증가함을 나타내고 있다. Negative bias의 전압이 증가할 경우에는 플라즈마내에 존재하는 H_n^+, C_n^+, $C_nH_m^+$ 등의 양이온들이 기판에 많이 도달하게 되어 주로 이들에 의해 기판내에 흐르는 전류가 증가된 것으로 생각된다. 전처리 안한 기판에서는 bias 전압이 -100V 이상이 되는 조건에서만 핵 생성이 이루어짐이 보고되고 있으므로[5] 기판위에 H_n^+, C_n^+, $C_nH_m^+$ 등의 양이온들이 어느정도 이상 도달하는 조건에서만 다이아몬드의 핵 생성이 이루어짐을 알 수 있다. Fig. 6c는 전체압력이 증가함에 따라 전류의 값이 감

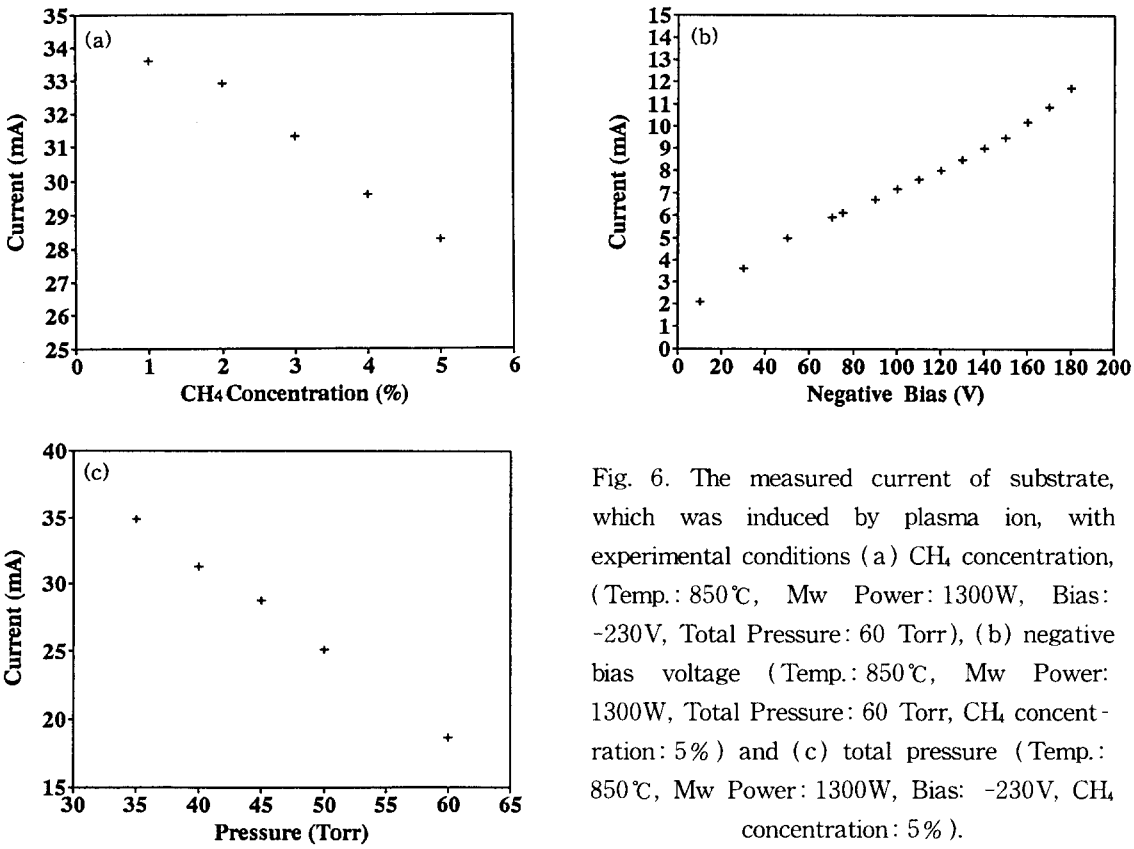

Fig. 6. The measured current of substrate, which was induced by plasma ion, with experimental conditions (a) CH_4 concentration, (Temp.: 850℃, Mw Power: 1300W, Bias: -230V, Total Pressure: 60 Torr), (b) negative bias voltage (Temp.: 850℃, Mw Power: 1300W, Total Pressure: 60 Torr, CH_4 concentration: 5%) and (c) total pressure (Temp.: 850℃, Mw Power: 1300W, Bias: -230V, CH_4 concentration: 5%).

소함을 보여주고 있다. 그러므로 기판위에 도달하는 플라즈마 이온에 의한 전류의 양은 CH_4 농도와 전체압력의 증가에 따라 각각 줄어들고 negative bias의 전압이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다.

Fig. 6의 결과와 Fig. 5의 결과를 비교 검토하여 보면 CH_4 농도가 적을때는 전체압력이 낮을때에 핵 생성이 잘 이루어지는데 이때는 플라즈마내의 이온들, 특히 양이온들이 기판위에 많이 도달하여 일정한 크기의 기판에 측정되는 전류의 양이 많아지는 조건임으로 즉, 전류밀도가 크게되는 조건에서 다이아몬드의 핵 생성이 잘 이루어지는 것으로 생각할 수 있다. 한편, 전체 압력이 증가하는 경우에는 플라즈마의 이온들에 의해 기판에 생성되는 전류밀도는 작아지고 이때는 CH_4 농도가 적은 조건에서는 (비록 CH_4 농도의 감소가 측정되는 전류밀도를 크게 하더라도) 다이아몬드의 핵 생성이 잘 이루어지지 않음을 알 수 있다. 하지만 전체압력이 수십 Torr로 증가하더라도 CH_4 농도가 5% 이상일 경우에는 어느 압력 조건에서도 다이아몬드의 핵 생성이 가능함을 알 수 있다. 이 결과는 기판에서 측정되는 전류밀도가 매우 작은 조건이라도 CH_4의 농도가 많을때는 핵 생성이 잘 이루어짐을 보여주며 따라서 CH_4가 플라즈마내에서 생성시키는 이온들 특히 C_n^+, $C_nH_m^+$ 등의 양이온들에 의해 다이아몬드의 핵 생성이 향상되는 것을 의미하고 있다. 한편, 플라즈마내의 화학종들을 정확히 분석하여야만 다이아몬드의 핵 생성이 어떤 이온들에 의하여 향상 되는지를 알 수 있을 것으로 기대되며 본 연구진에서는 현재 여기에 관한 실험

을 진행중에 있다.

위의 결과들로부터 다이아몬드의 핵생성은 CH_4 농도와 플라즈마내의 이온들, 특히 양이온들이 기판위에 도달하는 양과 밀접한 상관 관계에 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

마이크로웨이브 화학 기상 증착법으로 증착한 다이아몬드 박막은 전처리한 기판의 경우에 전체압력이 증가함에 따라 박막의 순수도가 향상됨을 알 수 있었다. 전체압력이 증가할수록 다이아몬드의 증착면적은 줄어드나 증착속도는 매우 빨라졌으며 100 Torr 이상의 조건에서는 매끈한 {100}면과 거칠은 {111}면을 관찰할 수 있었다.

전처리 안한 기판위에 negative bias를 걸어 핵 생성을 시킬 경우 전체압력과 CH_4 농도에 따라 핵 생성이 결정되었다. 플라즈마내의 이온들에 의해 기판위에서 발생되는 전류를 측정한 결과 핵 생성은 플라즈마내의 이온들, 특히 양이온들이 기판위에 도달하는 양이 매우 큰 조건에서 잘 이루어지며 이온들의 양이 적더라도 CH_4 농도가 증가하면 핵 생성이 이루어짐을 알 수 있었다.

참고문헌

[1] G. Davies, The Properties of Diamond, (Academic Press, New York, 1979).

[2] H. Shiomi, Y. Nishibayashi and N. Fujimori, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L2153.

[3] K. Shenai, R.S. Scott and B.J. Baliga, IEEE Trans. Electron Devices 36 (1989) 1811.

[3] J.J. Dubrag and C.G. Pantano, J. Vac. Sci. Technol. A9 (1991) 3012.

[5] S. Yugo, T. Kanai and T. Kimura, Diamond and Related Materials 1 (1992) 929.

[6] R.R. Nimmagadda, A. Joshi and W.L. Hsu, J. Mater. Res. 5 (1990) 2445.

[7] B. Sun, X. Zhang and Z. Lin, Phys. Rev. B. 47 (1993) 9816.

[8] K.E. Spear, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 171.

[9] B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov and B.V. Derjaguin, J. Cryst. Growth 52 (1981) 219.

[10] J.C. Angus and C.C. Hayman, Science 241 (1988) 913.

[11] K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate and T. Horiuchi, Phy. Rev. B. 38 (1988) 4067.

[12] N. Wada and S.A. Solin, Physica B+C, 105B (1981) 353.

[13] S.A. Solin and A.K. Ramadas, Phys. Rev. B. 1 (1970) 1687.

[14] R. Messier, J. Vac. Sci. Technol. A. 4 (1986) 490.

[15] J.S. Kim, M.H. Kim, S.S. Park and J.Y. Lee, J. Appl. Phys. 67 (1990) 3354.

[16] K. Hirabayashi and N.I. Kurihara Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L49.

[17] G. Balestrino, M. Marinelli, E. Milanai, A. Paoletti, I. Pinter and A. Tebano, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 879.