

## Investigation of the interface between diamond film and silicon substrate using transmission electron microscopy

Sung-Hoon Kim

New Materials Chemistry, Silla University, Pusan 617-736, Korea

(Received November 19, 1999)

**Abstract** Diamond film was deposited on Si substrate by using microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition (MPECVD) system. After thinning the cross section between diamond film and Si substrate by ion milling method, we investigated its interface via transmission electron microscopy. We could observe that the diamond film was grown either directly on Si substrate or via the interlayer between diamond film and Si substrate. Thickness of the interlayer was varied along the cross section. The interlayer might mainly composed of SiC and/or amorphous carbon. We could observe the well-developed electron diffraction pattern of both Si and diamond around the interface. Based on this result, we can conjecture the initial growth behavior of diamond film on Si substrate.

## 투과 전자 현미경을 이용한 다이아몬드 박막과 실리콘 기판의 계면 연구

김성훈

신라대학교 신소재 화학, 부산, 617-736

(1999년 11월 19일 접수)

**요 약** 다이아몬드 박막을 마이크로웨이브 플라즈마 방법을 이용하여 실리콘 기판위에 증착하였다. 증착된 다이아몬드 박막과 실리콘 기판의 단면을 이온 밀링 방법으로 식각한후, 경계면을 투과 전자 현미경으로 분석하였다. 다이아몬드 박막은 실리콘 기판위에 직접 성장되거나 또는 중간층이 형성된후 성장됨을 알 수 있었다. 중간층의 구성은 주로 SiC 또는 무정형 탄소로 이루어졌으며 중간층의 두께는 경계면을 따라 다르게 변화하였다. 전자 회절 패턴으로부터, 경계면 주위에 잘 발달된 실리콘 기판과 다이아몬드의 결정면들이 서로 적합하게 성장되고 있음을 알 수 있었다. 이 결과들로부터 실리콘 기판위에 성장되는 다이아몬드 박막의 초기 성장 형태를 추론할 수 있었다.

### 1. 서 론

다이아몬드는 내구성, 안정성 등의 물리 화학적 특성과 광학 음향적 특성 및 반도체적 특성이 뛰어나며 특히, band gap energy가 크고 열전도도가 높아 기계공구류, 광학 음향기기, 그리고 광전자 분야등에 응용할 차세대 신소재로서 주목을 받아왔다[1-3]. 이러한 다이아몬드는 그 화학적 결정구조가 실리콘과 동일 할뿐만 아니라 반도체적 특성이 매우 뛰어나서 다이아몬드 박막을 이용한 전자 소자는 실리콘 이후의 차세대 반도체 소자로서 주목을 받고 있다[4-6].

다이아몬드 물질이 반도체 소자로서 기능을 하기 위해서는 박막의 결정 구조가 어긋남이 없이 균일하게 성장하는 에피타시 성장을 이루어야 한다. 다이아몬드 박막이 에피타시 성장을 이루기 위한 가장 바람직한 방법은 다이아몬드

기판을 이용한 호모 에피타시 성장이나, 그 경제성 문제로 인하여 고려의 대상이 되지 못하고 있다. 따라서, 다이아몬드와 비슷한 결정 구조를 갖는 실리콘 기판 위에 다이아몬드를 증착시키는 기술, 즉 헤테로 에피타시 성장 기술이 현실적으로 요구되고 있다.

헤테로 에피타시 성장 기술은 박막의 결정 성장구조와 적합한 기판의 결정 구조가 요구되는데, 다이아몬드의 경우 실리콘 기판과의 격자 부적합성이 52 % [7, 8]임으로 헤테로 에피 성장이 매우 힘들다. 하지만, 최근에는 증착전에 기판의 탄화 단계와 음전하의 직류 바이어스를 인가하는 방법으로 실리콘 기판의 결정 구조와 일치하는 다이아몬드 박막의 결정 성장 구조를 보고하고 있다 [9-11]. 또한, 다이아몬드와의 격자 부적합성이 비교적 적은 (22 %) SiC를 이용한 다이아몬드 박막의 헤테로 에피타시 성장도 보고하고 있다 [12, 13].

최근까지 다이아몬드의 헤테로 에피타시 성장에 관한 연구는 다이아몬드 연구의 핵심적인 것임에도 불구하고, 헤테로 에피타시 성장의 근원이 되는 다이아몬드 박막과 실리콘 기판간의 경계면에 대하여는 아직까지 확실히 알려지지 않고 있다. 이것은 다이아몬드와 실리콘의 식각율이 매우 상이한 관계로 다이아몬드 박막과 실리콘 기판의 경계면을 연구하기 위한 투과 전자 현미경의 샘플제도가 매우 어렵기 때문일 것이다. 부분적으로 현재까지 알려진 바로는 다이아몬드와 실리콘의 경계면에는 SiC, 부정형 탄소, SiO<sub>2</sub> 등이 중간층으로 존재할 수 있다고 보고되고 있다[14-16]. 또한, 실리콘 기판위의 다이아몬드의 헤테로 에피타시 성장은 중간층 없이 실리콘 기판 위에 다이아몬드 박막이 직접 접촉하여 성장한다고도 보고 되고 있다[17].

본 연구에서는 실리콘 기판 위에 성장된 다이아몬드 박막을 이온 밀링 방법으로 단면을 식각한 뒤 투과 전자 현미경을 이용하여 경계면을 조사 하였다. 전자 회절 스펙트럼과 X-선 회절 스펙트럼, 라만 분광법등으로 경계면의 구성 물질을 분석하였으며, 이 결과들과 투과 전자 현미경으로부터 얻어진 결정 성장 격자구조로부터 실리콘 기판위의 다이아몬드의 성장에 대하여 고찰 하였다.

## 2. 실험 방법

다이아몬드 박막은 최대 출력 1,500 W의 마이크로웨이브 화학 기상 증착 장치를 이용하여, 1.5×1.5 cm<sup>2</sup>의 n형 (100) Si 기판 위에 증착 하였다. Si 기판은 30 μm 크기의 다이아몬드 분말을 acetone 용액에 넣어 ultrasonic cleaner로 30분간 초음파 진동 시켰다. 전처리된 기판은 BOE(bufered oxide etchant) 용액에 10초간 담그고 de-ionized H<sub>2</sub>O 로 세척한후, 질소 기체로 말린 다음 반응 기내에 장착하였다. 증착시의 마이크로웨이브 출력은 1,300 W로 하였으며, 반응중의 기판온도는 1300°C로 일정하게 유지 시켰다. 반응 기체는 H<sub>2</sub>(99.9999%)와 CH<sub>4</sub>(99.99%)를 사용하였으며, 각 기체의 유량은 반응기 전단에 설치된 유량 조절기(Tylan FC260)를 사용하여 H<sub>2</sub> 493 sccm과 CH<sub>4</sub> 7 sccm으로 일정하게 유지 하였다. 반응기 내의 전체 압력은 출구쪽에 설치된 자동 압력 조절 장치(MKS 253A)로 일정하게 유지 하였다.

반응 공정 순서로서, 먼저 mechanical pump를 이용하여 10<sup>-2</sup> Torr까지 반응기내를 진공화시킨후 CH<sub>4</sub> 기체를 주입하면서 기판의 온도를 올렸다. 기판의 온도가 800°C에 도달했을때 H<sub>2</sub> 기체를 주입시켜 최종적으로 기판의 온도가 850°C에서 일정하게 유지되도록 조절하였다. 반응기 내의 전체압력을 60 Torr로 맞춘후, generator에서 마이크로웨이브를 발생시켜 기판위에 플라즈마가 형성되도록 하였으며,

마이크로웨이브 tuner를 조절하여 플라즈마를 안정시켰다.

박막의 표면과 단면의 형상은 주사 전자 현미경(Hitachi S-2400)과 원자 현미경(Atomic Force Microscopy)을 이용하여 조사하였으며 다이아몬드 박막의 순수도는 Raman 분광기(Renishaw 3000)로 결정하였다. 투과 전자 현미경 분석을 위한 시료 준비 과정으로, 이온 밀링과 습식 연마 과정을 혼용하여, 장시간 시료를 연마한후 분석에 적합한 시료를 얻을 수 있었다. 박막내 및 계면의 미세구조는 투과 전자 현미경(Hitachi H9000)의 형상으로 분석하였고, 계면의 물질 종류는 SAED(selected area electron diffraction) pattern으로 결정하였다.

또한, 실리콘 기판위에 성장된 다이아몬드 필름을 강제적으로 패어낸후 박막과 접한 기판의 면과 기판과 접한 박막면을 Raman과 X-선 회절 스펙트럼으로 분석하였으며, 이 결과들로부터 다이아몬드 박막과 실리콘 기판의 경계면을 이루고 있는 물질들을 조사 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 3시간 증착후의 다이아몬드 박막의 표면 형상(Fig. 1a)과 실리콘 기판과 다이아몬드 박막간의 단면 형상(Fig. 1b)이다. 그림에서 볼 수 있듯이 박막의 표면은 전형

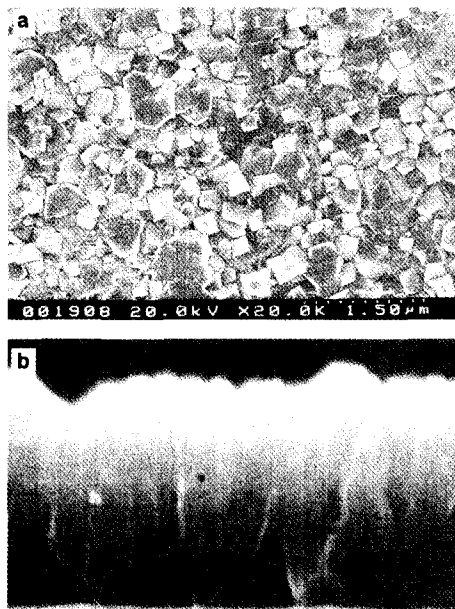


Fig. 1. SEM micrographs of (a) the film surface and (b) the cross section between Si substrate and the film after 3 h deposition.

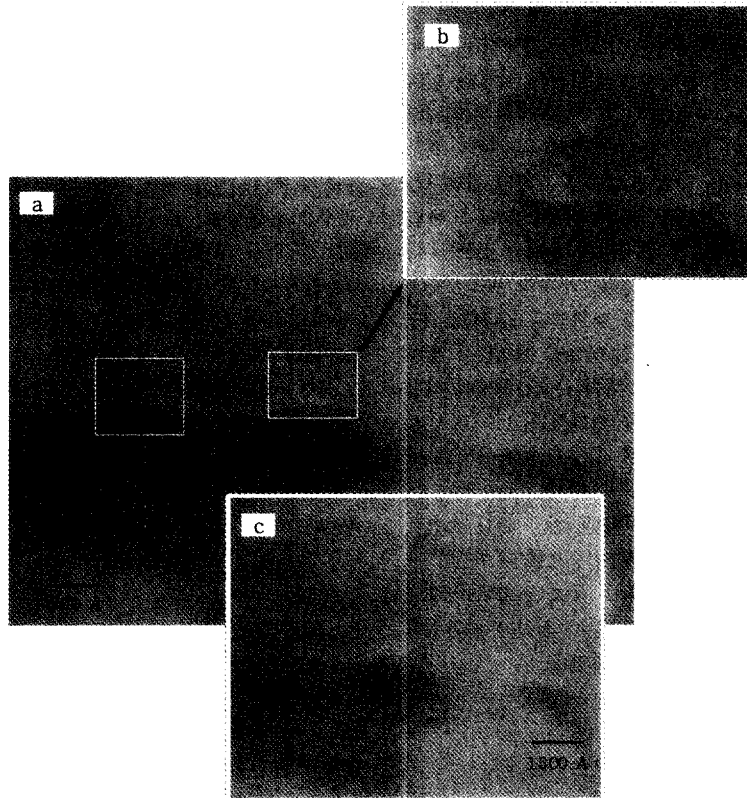


Fig. 2. TEM micrographs of (a) the cross section between the film and Si substrate and the high magnified images of the positions (b) with the interlayer and (c) without interlayer.

적으로 잘 발달된 다이아몬드의 표면 형상을 보여 주고 있으며, 표면의 결정면들은 이 실험의 조건에서 주로 (100) 면으로 발달되어 가는 것으로 알 수 있었다. 박막의 두께는 약  $2.5\ \mu\text{m}$  정도로 나타났으며, 이로부터 증착속도는  $\sim 0.8\ \mu\text{m}/\text{h}$ 로 측정 되었다. 박막내의 다이아몬드의 질은 Raman 분광기로 분석한 결과 매우 양호한 것으로 분석되었다.

실리콘 기판과 다이아몬드 박막간의 경계면을 분석하기 위하여 투과 전자 현미경 분석을 행하였다(Fig. 2). Fig. 2a는 다이아몬드 기판과 실리콘 기판 사이에 존재하는 경계면을 나타내어 주고 있다. 이러한 경계면에는 중간층이 관찰되기도 하였으나(Fig. 2b 참조), 종종 중간층의 존재가 나타나지 않는 경우도 발생하였다(Fig. 2c 참조). Fig. 2b는 이 시료의 확대한 투과 전자 현미경 형상으로서, 다이아몬드 박막과 실리콘 기판사이에 존재하고 있는 중간층의 존재를 뚜렷이 보여주고 있다. 중간층의 두께는 약  $3,000\ \text{\AA}$  정도로 측정 되었으며 경계면의 위치에 따라 두께가 다르게 나타났다. 어떠한 경우에는 중간층이 뚜렷이 나타나지 않는 경우도 보여졌다. Fig. 2c도 또한 이 시료의 확대한

투과 전자 현미경 형상이며, 이 경우에는서에는 계면에 중간층이 잘 나타나 보이지 않고 있음을 알 수 있다.

실리콘 기판과 다이아몬드 박막 경계면에 존재하는 결정면들을 분석하기 위하여, 먼저 선택된 영역의 전자 회절 분석(SAED: selected area electron diffraction)을 실시하였다. Fig. 3은 Fig. 2c 영역의 부근에서 측정된 선택된 영역의 전자 회절 분석 형태를 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 다이아몬드와 실리콘들은 단결정면 형태로 잘 발달되어 있음을 알 수 있다. 주목할 만한 것은 실리콘 (200)면과 실리콘 (111)면들과 함께 다이아몬드 (111), (200)면들이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 실리콘 기판위에 결정면으로 적합하게 다이아몬드 결정들이 성장되고 있음을 보여주고 있다. Fig. 2c에서 중간층이 보이지 않았듯이 SAED 형태에서도 다이아몬드와 실리콘사이에 어떠한 중간층의 존재도 보여지지 않았다. 투과 전자 현미경으로 중간층이 뚜렷이 나타나 보이는 부분에서의 SAED 분석도 행하였으나, 중간층을 이루는 물질들의 SAED 형태를 측정할 수 없었다. 이는 본 실험에서 투과 전자현미경 분석용으로 제조된 시료내에서는 불행히도 결정면들로 잘

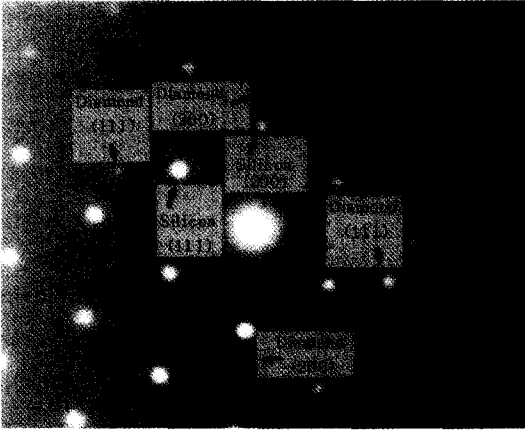


Fig. 3. SAED patterns of the cross section area between the film and Si substrate without interlayer.

발달된 중간층이 존재하지 않은 것으로 이해되었다.

경계면을 이루고 있는 중간층의 구성물질을 재 확인하기 위하여 다이아몬드 박막이 증착된 실리콘 기판에서 다이아몬드 박막을 분리 하였다. 분리 방법은 우선 분리를 쉽게 하기 위하여 다이아몬드 박막을 장시간(50시간) 증착 시켜 두꺼운(~40 μm) 다이아몬드 박막을 실리콘 기판 위에 생성 시켰다. 그리고 두꺼워진 다이아몬드 박막이 증착된 실리콘 기판을 깨뜨려서 이때, 생성된 기판과 박막간의 작은 틈새에 색기를 이용하여 틈새를 넓히는 방법으로 박막을 분리 하였다. 그 다음 X 선 회절 스펙트럼을 이용하여 떼어낸 다이아몬드 박막과 실리콘 기판과의 접합면들을 분석 하였다. 이 때 X선 회절 분석은 glancing mode로 행하였다. Glancing mode는 일반적인 X 선 회절 분석시에 이용하는 normal diffraction mode 보다 고감도의 분석

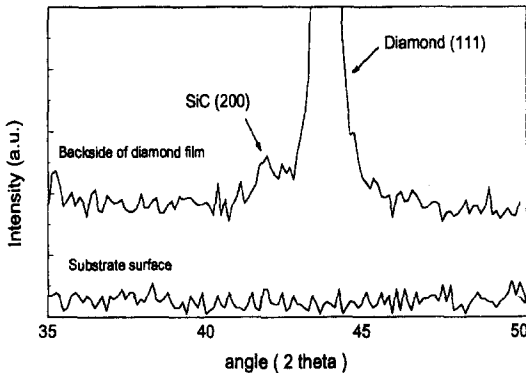


Fig. 4. XRD spectra of backside of diamond film and substrate surface after detaching diamond film from the substrate.

정보를 제공하여 준다. Fig. 4는 glancing mode로 분석한 떼어낸 다이아몬드 박막의 면과 이 면과 접하고 있던 실리콘 기판의 X선 회절 스펙트럼들이다. 그림에서 볼 수 있듯이 다이아몬드 박막의 면에서는 β형의 실리콘 카바이드(SiC)의 결정면(200)이 발달되고 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 사실은 실리콘 카바이드가 중간층으로 존재하고 있음을 나타내어 주고 있는 것이다. 반면 실리콘 기판의 면에는 다이아몬드나 실리콘 카바이드의 어떠한 면들도 측정되지 않았다. 이의 결과는 중간층으로 생성된 실리콘 카바이드가 실리콘 기판보다는 다이아몬드 박막과의 접합력이 훨씬 뛰어난을 나타내어 주는 것이다.

한편, 떼어낸 다이아몬드 박막의 표면과 실리콘 기판과의 접합면을 Raman 분광기를 이용하여 분석하여 보았다(Fig. 5). Fig. 5에서 보듯이 떼어낸 다이아몬드 박막의 표면은 양질의 다이아몬드를 나타내는 1332 cm<sup>-1</sup> 부근의 뚜렷한 peak를 관찰할 수 있었다. 반면 실리콘 기판과의 접합면은 무정형 탄소(amorphous carbon)막을 나타내는 peak들을 보여 주었다. Fig. 6은 이 때의 떼어낸 박막의 표면과 실리콘 기판과의 접합면의 표면 형상을 원자 현미경으로 측정한 것이다. 그림에서 볼수 있듯이 박막 표면이 기판과의 접합면에 비하여 매우 거친 표면 형상과 뚜렷한 다이아몬드 결정 형상을 보여주고 있다. 이들의 결과들로부터 실리콘 기판과 다이아몬드 박막의 중간층은 비교적 평탄하며,

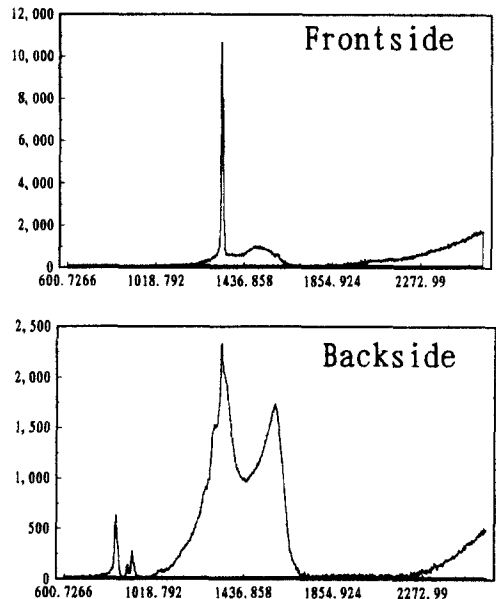


Fig. 5. Raman spectra of the backside and front side of diamond film after detaching diamond film from the substrate.

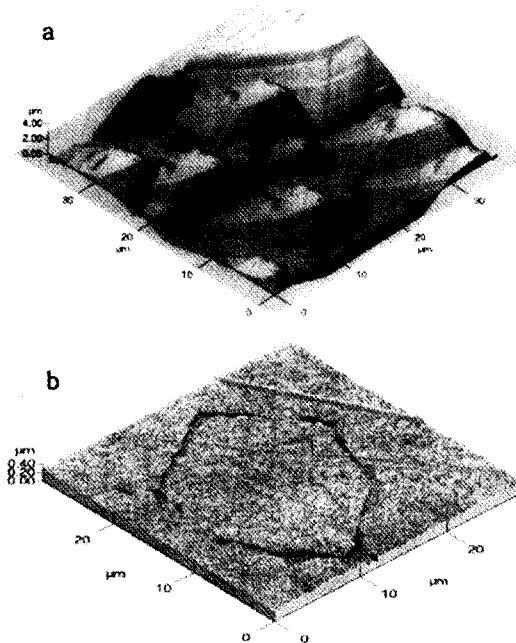


Fig. 6. AFM images of (a) the film surface and (b) the detached side of the film from Si substrate.

그 경계면에는 무정형 탄소막이 존재함을 알 수 있었다.

**4. 결 론**

다이아몬드 박막은 실리콘 기판위에 직접 성장하거나 또는 중간층을 통하여 성장됨을 알 수 있었다. 중간층은 실리콘 카바이드 또는 무정형 탄소막으로 이루어져 있는 것으로 분석 되었다. 다이아몬드의 중간층인 실리콘 카바이드는 실리콘 기판보다는 다이아몬드 박막과의 접착성이 우수하였다. 중간층이 없는 영역에서의 다이아몬드 박막과 실리콘 기판간의 경계면에는 (200), (111)의 실리콘 결정면들과 이에 적합하게 잘 발달된 다이아몬드 (200), (111)면들을 전자 회절 스펙트럼으로 측정할 수 있었다.

**감사의 글**

본 연구는 1998년도 무량향 학술 연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

**참 고 문 헌**

- [ 1 ] J.E. Field, The Properties of Diamond (Academic Press, London, 1979).
- [ 2 ] K.E. Spear, J. Am. Ceramic. Soc. 72 (1989) 171.
- [ 3 ] J.C. Angus and C.C. Hayman, Science 241 (1988) 913.
- [ 4 ] A.V. Bogdanov, I.M. Vikulin and T.V. Bogdanova, Sov. Ohys. Semicond. 16 (1982) 720.
- [ 5 ] L. Reggiani, S. Bosi, C. Canali, F. Nava and S. F. Kozlov, Solid State Commun. 30 (1979) 333.
- [ 6 ] V.K. Bazhenov, I.M. Viokulin and A.G. Gonar, Sov. Phys. Semicond. 19 (1985) 829.
- [ 7 ] X. Jiang, C.-P. Klages, R. Zachai, M. Hartweg and H.-J. Fusser, Appl. Phys. Lett. 62(26) (1993) 3438.
- [ 8 ] K. Ishibashi and S. Furukawa, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 912.
- [ 9 ] B.R. Stoner, G.H. Ma, S.D. Wolter and J.T. Glass, Phys. Rev. B 45 (1992) 11067.
- [ 10 ] R. Kohl, C. Wild, N. Herres, P. Koidl, B.R. Stoner and J.T. Glass, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 1792.
- [ 11 ] S.H. Kim, Y.S. Park, I.T. Han, J.-W. Lee and W.S. Yun, Appl. Phys. Lett. 69(15) (1996) 2184.
- [ 12 ] B.R. Stoner and J.T. Glass, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 698.
- [ 13 ] D.G. Jeng, H.S. Tuan, R.F. Salat and G.J. Fricano, Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 1968.
- [ 14 ] X. Jiang, R. Six and C.P. Klages, Diamond and Relat.. Mater. 2 (1992) 407.
- [ 15 ] N. Jiang, Z. Zhang, B.W. Sun and D. Shi, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 328.
- [ 16 ] W. Zhu, X.H. Wang, B.R. Stoner, H.S. Kong, M.W.H. Braun and J.T. Glass, Diamond and Relat. Mater. 2 (1993) 590.
- [ 17 ] C.L. Jia, K. Urban and X. Jiang, Phy. Rev. B 52(7) (1995) 5164.