



〈연구논문〉

ISSN 1225-8024(Print)  
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지  
J. Korean Inst. Surf. Eng.  
Vol.53, No.3, 2020.

<https://doi.org/10.5695/JKISE.2020.53.3.109>

## $a$ -plane 사파이어기판에 증착된 Polycrystalline Diamond 박막의 특성

싱안탄<sup>1</sup>, 장태환<sup>1</sup>, 권진욱<sup>1</sup>, 김태규<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>부산대학교 나노융합기술학과, <sup>2</sup>부산대학교 나노메카트로닉스공학과

### Characteristics of a Polycrystalline Diamond Thin Film Deposited on $a$ -plane Sapphire Substrate

Xing Yan Tan<sup>1</sup>, Tae Hwan Jang<sup>1</sup>, Jin Uk Kwon<sup>1</sup>, and Tae Gyu Kim<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Nano Fusion Technology, Pusan National University, Busan 46241, Korea

<sup>2</sup>Department of Nanomechatronics Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

(Received 10 May, 2020 ; revised 18 June, 2020 ; accepted 27 June, 2020)

#### Abstract

In this study, polycrystalline diamond was synthesized by chemical vapor deposition (CVD). Diamond films were deposited on  $a$ -plane sapphire substrates while changing the concentration of methane for hydrogen ( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ), and the concentrations of methane were 0.25, 0.5, 1, 2, 3 and 4 vol%, respectively. Crystallinity and nucleation density according to changes in methane concentration were investigated. At this time, the discharge power, vacuum pressure, and deposition time were kept constant. In order to deposit polycrystalline diamond, the sapphire substrate was etched with sulfuric acid and hydrogen peroxide (ratio 3:7), and the sapphire surface was polished for 30 minutes with 100 nm-sized nanodiamond particles. The deposited diamond thin film was analyzed by a scanning electron microscope (SEM), a Raman spectra, Atomic force microscope (AFM) and an X-ray diffractometer (XRD). By controlling the ratio of methane to hydrogen and performing appropriate pre-treatment conditions, a polycrystalline diamond thin film having excellent crystallinity and nucleation density was obtained.

*Keywords* :  $a$ -plane sapphire substrate, Polycrystalline Diamond, MPECVD, Raman spectra, XRD, AFM

## 1. 서 론

사파이어(Sapphire)는 저온에서 고온까지 상변태 없이 매우 안정적인 물질로 고순도의 알루미늄나 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )를 2300°C 이상의 고온에서 단결정으로 성장 시킨 소재이다. 사파이어는 높은 용융점과 우수한 경도특성을 가지고 있으며 내화학성과 우수한 광학적, 열전도 특성을 가지고 있다. 또한, 사파이어는 green light 파장영역에서부터 UV(ultra violet) 파장

영역까지 빛을 만들어 낼 수 있는 wide band-gap을 가지는 물질을 만들 수 있는 재료로도 각광을 받고 있다. 이러한 wide band-gap을 가지는 물질들은 light emitting diodes (LEDs)와 laser diodes (LDs) 같은 optoelectronics device에 매우 유용하게 쓰인다.

보석으로 잘 알려진 다이아몬드는 경도가 가장 높고, 구리보다 5배 이상 높은 열전도성, 내마모성, 전기저항성 및 고온에서 반도체 특성이 뛰어나다. 이와 같이 다이아몬드의 우수한 특성을 이용하여 사파이어 기판위에 다이아몬드 박막을 증착시키면 차세대 반도체재료로 응용할 수 있다. Si, Ge, SiC, GaN 등의 반도체 소자보다 높은 온도에서도 소자의 특성을 유지할 수 있기 때문에 고온용 소자의 응용이 가능하게 된다<sup>1,2)</sup>. 또한 적외선유리의 부식

\*Corresponding Author: Tae Gyu Kim  
Department of Nanomechatronics Engineering, Pusan National University  
Tel: +82-55-350-5282  
E-mail: tgkim@pusan.ac.kr

방지와 고경도 특성의 응용연구도 많이 시도되고 있다. 최근에는 화학기상합성(CVD)법에 의한 단결정 다이아몬드(single crystalline diamond)의 합성연구가 전 세계적으로 많은 연구자들에 의해 활발하게 진행되고 있다. 하지만 CVD 단결정 다이아몬드의 증착은 단결정 다이아몬드 기판에 수직배향으로만 성장하는 독특한 특성 때문에 대면적의 단결정 다이아몬드 증착에 큰 어려움을 안고 있다. 한편, 헤테로 기판위에 단결정을 증착하는 연구가 최근에 시도되고 있으며, *a*-plane 사파이어 기판에 이리듐(Ir)을 중간층으로 사용하여 단결정 다이아몬드가 증착될 수 있다는 도전적인 연구가 보고되고 있다<sup>3)</sup>. 헤테로 성장에 의한 단결정 다이아몬드는 대면적화가 가능하기 때문에 차세대 전력반도체 소재에 크게 응용 가능할 뿐만 아니라 보석용 인공 다이아몬드로도 각광을 받을 수 있다. 다이아몬드의 합성법으로는 열 필라멘트법(HFCVD), 고주파 플라즈마(RFCVD), 마이크로파 플라즈마(MPECVD)<sup>4)</sup>, 표면마이크로파(SWPCVD)<sup>5)</sup> 및 아크방전(Arc discharge) 방법 등이 있다. CVD법을 이용한 다이아몬드의 합성은 천연다이아몬드나 고압고온(HPHT)에 의한 합성보다 제조원가가 낮고, 다이아몬드가 이종재료 기판위에 저온성장이 쉬우며, 대면적의 증착이 가능하다는 장점이 있다. 하지만 이때 합성되는 다이아몬드는 다결정 다이아몬드(polycrystalline diamond) 형태를 가진다. 단결정 다이아몬드 합성은 기판소재를 HPHT 단결정 다이아몬드나 MgO 혹은 *a*-plane 사파이어 기판에 Ir을 중간층으로 사용하고 방전전력, 가스농도, 진공압력 및 증착온도 등의 특별한 조건에서만 성장 가능한 것으로 보고되고 있다<sup>6)</sup>.

본 연구에서는 *a*-plane 사파이어 기판을 사용하여 마이크로파 화학기상증착법으로 다결정 다이아몬드 박막을 증착하였다. 일반적으로 사파이어 기판위에 수소에 대한 매탄의 비율( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ )이 1~3 vol% 에서는 다이아몬드의 결정성이 좋으나, 4 vol% 이상에서는 다이아몬드로 성장하지 않고 구형상의 graphite 나 amorphous로 성장하는 것으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 수소에 대한 매탄의 농도 비율을  $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 0.25 \sim 4$  vol% 까지 단계적으로 증가하여 사파이어 기판위에 증착되는 다이아몬드 박막의 결정입자 형상과 결정성 및 구조분석을 SEM, Raman, XRD로 실시하여 최적의 증착조건을 찾고자 하였다 또한, 사파이어 기판위에 다이아몬드 증착 시 핵생성 밀도를 높이기 위한 전처리 방법을 통하여 최상의 핵생성 공정을 확립하고자 하였다.

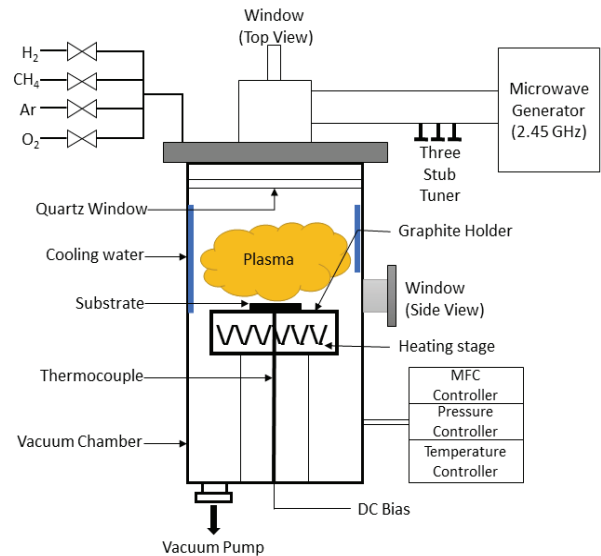


Fig. 1 Schematic diagram of MPECVD system.

## 2. 실험장치 및 실험방법

### 2.1 실험장치

Fig. 1은 본 실험에 사용된 MPECVD(AsTeX ® AX5000) 다이아몬드 합성장비이다. 부속장치로는 가스유량조절장치(PMFC), 자동압력조절장치(APC), 자동온도조절장치(ATC) 및 증착 중 플라즈마 상태를 관찰할 수 있는 윈도우로 구성되어있다. 가스공급 장치에서 수소( $\text{H}_2$ )와 메탄( $\text{CH}_4$ ) gas를 챔버 내에 공급하고 마이크로파 발생장치로부터 플라즈마를 발생시켜 *a*-plane 사파이어 기판위에 다결정 다이아몬드를 성장시키게 된다. 이 때 사용한 gas로는 6N인 고순도 수소와 3N인 매탄가스를 사용하였고, 가스의 유량조절은 PMFC(programmable mass flow controller), 반응관 압력은 디지털 진공계를 사용하여 자동조절 되도록 하였다.

### 2.2 실험방법

*a*-plane 사파이어 기판위에 결정성이 우수하고 높은 핵생성밀도를 갖는 다이아몬드 박막을 균일하게 성장하기 위해서는 전처리 공정이 필요하다. 단결정 사파이어는 결정면에 따라 *a*-plane(1,1, $\bar{2}$ ,0), *c*-plane(0,0,0,1) 및 *r*-plane(1, $\bar{1}$ ,0,2) 나누어지고, GaN이나 단결정다이아몬드의 합성 시에는 기판의 결정구조가 중요하다. 본 연구에서는 *a*-plane 사파이어 기판을 사용하였다. 사파이어 기판의 크기는  $10 \times 10 \text{mm}^2$ 로 하였다. CVD 다이아몬드 합성 시 핵생성을 위한 기판의 전처리는 매우 중요한 공정이다. 일반적으로 CVD 다이아몬드 증착공정에서는 핵생성이 잘 이루어

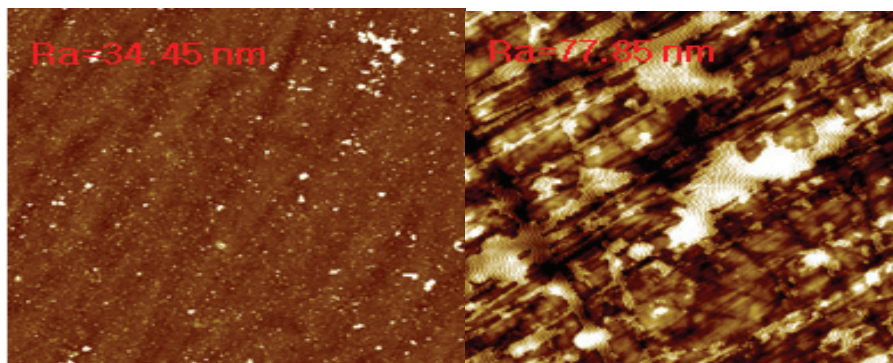
어질 수 있도록 기판표면에 seeding 또는 polishing 공정을 실시하게 된다. Si wafer의 전처리 공정에서는 seeding 공정만으로도 다이아몬드 핵생성이 잘 이루어진다. 하지만 사파이어 기판은 표면경도가 높고, 다이아몬드와 큰 격자불일치로 인해서 CVD 증착 시 다이아몬드의 핵생성이 잘 형성되지 않는다. 사파이어 기판에 핵생성 향상을 위한 종래의 전처리는 기계적 스크래치, DC bias 및 화학적 에칭방법을 주로 사용하였다. 본 연구에서는 사파이어 기판의 전처리 방법을 개선하여 다이아몬드 증착이 잘 이루어지는 전처리 공정을 찾고자 하였다. 사파이어 기판에 화학적 에칭용액 ( $H_2SO_4+H_2O_2$ )만 실시한 경우와 기판표면에 polishing과 화학적 에칭을 동시에 전처리를 실시한 후 증착 한 다이아몬드 박막의 특성을 비교 분석하였다. 화학적 에칭처리는 과산화수소와 황산(비율7:3) 용액으로 기판표면을 에칭하는 방법이며, polishing 공정은 100nm 크기의 다이아몬드 입자로 30분간 기판표면을 초음파 가공하는 공정이다. 그 후 다시 증류수로 30분, 아세톤 2차, 1차로 각각 30 분간 사파이어 기판을 초음파 세척하였다. 전처리 공정을 마친 시편의 표면은 AFM(atomic force microscope)을 이용하여 표면형상 및 표면 거칠기를 정밀측정 하였다. 전처리 공정이 끝난 사파이어 기판에 대해서 다이아몬드 증착이 실시된다. 마이크로파 방전전력은 1500w, 압력은 45torr의 동일 조건으로 5시간동안 증착하였다. 수소에 대한 메탄의 농도는 0.25~4 vol%로 단계적으로 증가하였고, 각 단계별 다이아몬드의 특성을 조사하였다. 성장된 다이아몬드 입자의 크기 및 핵생성 밀도는 SEM으로 관찰하였고, 다이아몬드의 결정성 분석은 Raman spectra(system 1000, 514 nm, Renishaw)를 이용하였으며 다이아몬드의 구조분석은 XRD(HR-XRD, Rigaku)로 분석하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 사파이어 기판의 전처리 공정변수에 따른 사파이어 기판의 표면형상과 표면거칠기에 대한 AFM 측정결과를 나타내었다. 측정면적은  $10 \times 10 \mu m^2$ 로 non-contact mode로 측정하였다. Fig. 2(a)는 화학적 에칭처리, Fig. 2(b)는 에칭과 polishing 처리하였을 때 기판표면을 분석한 표면형상이다. 이때의 표면거칠기는 각각  $Ra=34.45$ ,  $77.85nm$ 로 측정되었다. 화학적 에칭과 polishing 처리한 시편의 표면거칠기는 화학적 에칭처리만 한 시편보다 약 2배 이상 큰 표면거칠기로 측정되었으며, 다소 큰 표면거칠기에서 다이아몬드 증착이 잘 이루어지는 것으로 보인다.

Fig. 3은 방전전력 1500w, 압력 45torr, 증착시간을 5시간 동안 동일한 조건으로 설정 한 후  $CH_4/H_2$ 의 가스비율을 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 및 4.0 vol%로 증가하면서 실험했을 때의 SEM 결과로서 1,000 배율 및 5,000 배율로 나타낸 사진이다. 이때 다이아몬드 박막증착시의 기판온도는  $700^\circ C$ 가 되도록 압력과 방전전력을 조정하였다.

Fig. 3(a)는 수소에 대한 메탄가스의 비율 즉  $CH_4/H_2=0.25$  vol% 상태에서 다이아몬드를 증착시킨 SEM 결과이다. 이때의 입자 크기는  $1 \sim 2 \mu m$ 이며, SEM image로 볼 때 다이아몬드가 (111)면으로 성장하였음을 알 수 있었다. 그리고 핵생성 밀도와 입자의 결정성도 뛰어난 것을 알 수 있었다. Fig. 3(b)는  $CH_4/H_2=0.5$  vol% 상태에서의 SEM 사진이다. 결정 입자의 크기, 핵생성밀도 및 입자의 결정성은 0.25 vol%일 때와 비슷하나 다이아몬드 입자가 (111)면과 (100)면이 혼재해 있음을 관찰할 수 있었다. 메탄의 농도가 높아짐에 따라 다이아몬드 입자가



(a) Chemical etching

(b) Polishing and Chemical etching

Fig. 2 Surface roughness by AFM according to the pre-treatment process of sapphire substrate.

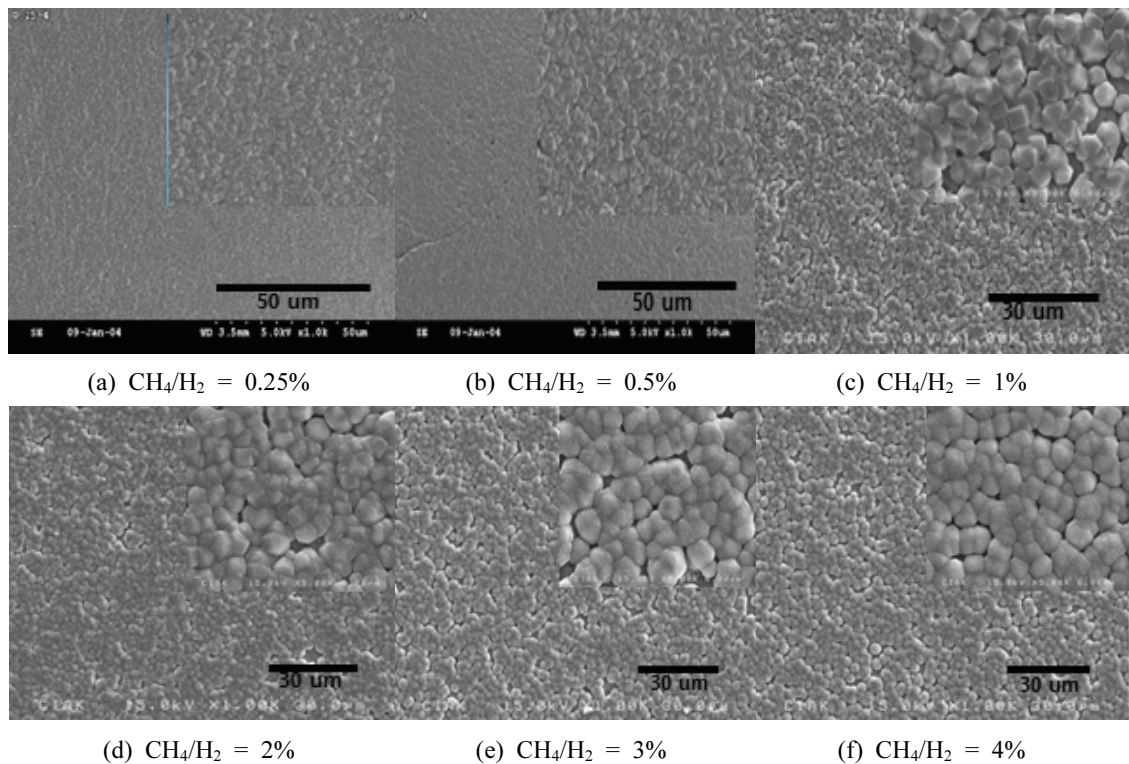


Fig. 3. SEM morphology of diamond thin films according to different  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  concentration at polishing and etching pre-process.

(111)면에서 (100)면으로 성장해가는 것으로 보인다. 그리고 Fig. 3(c)는  $\text{CH}_4/\text{H}_2=1.0$  vol% 일 때의 SEM 결과로서 결정입자의 크기는 0.25, 0.5 vol%일 때보다 더 크고, 핵생성밀도는 다소 낮아지는 것으로 관찰되었다. (111)면으로 성장된 다이아몬드 입자는 거의 사라지고 (100) 결정면으로 다이아몬드가 성장된 것으로 관찰되었다. 따라서 이 조건에서는 (100) 결정면이 우수한 다이아몬드로 합성될 수 있음을 알 수 있으며, 이 결과는 선행의 연구결과와 유사하다<sup>5)</sup>. Fig. 3(d)는  $\text{CH}_4/\text{H}_2=2$  vol% 일 때의 SEM 사진이다. 일반적으로 알려진 다이아몬드 성장단계는 메탄의 농도가 높아짐에 따라 다이아몬드 입자가 (100) 결정면에서 구형의 graphite나 비정질상의 amorphous 쪽으로 성장해가는 것으로 알려져 있다. 수소에 대한 탄소원자를 함유하고 있는 농도가 높아짐에도 불구하고 핵생성밀도는 조금 낮아짐을 알 수 있었다. Fig. 3(e)는  $\text{CH}_4/\text{H}_2=3$  vol% 일 때 다이아몬드를 증착시킨 SEM 결과이다. 수소에 대한 탄소원자를 함유하고 있는 농도가 비교적 높아 핵생성밀도는 좋은 편이다. 입자의 크기는 조금 증가하였고 밀도는 조금 감소되는 것으로 관찰되었다. 하지만 다이아몬드 입자가 (111)이나 (100)면으로 성장된 것은 보이지 않고 구형의 graphite나 amorphous 쪽으로 성장되었으며 핵생성밀도 또한 낮아졌다. Fig.

3(f)에서는  $\text{CH}_4/\text{H}_2=4$  vol% 일 때 다이아몬드를 증착시킨 SEM 결과로서, 3 vol%와 유사한 구형상의 graphite 혹은 amorphous로 성장되었다.

Fig. 4는 사파이어 기판의 전처리 공정변수에 따라 증착된 다이아몬드의 SEM 사진이다. 수소에 대한 메탄비율을 동일하게 2%로 고정하고, 전처리 조건에 따른 다이아몬드의 특성을 분석하였다. 사파이어기판은 Si 나 WC 기판과는 달리 전처리 공정에 따라서 다이아몬드의 결정입자 크기 및 밀도가 영향을 많이 받고 핵생성이 어려운 것으로 알려져 있다. Fig. 4(a)는 *a*-plane 사파이어기판에 전처리 공정을 실시하지 않은 기판상태에서 다이아몬드가 성장한 SEM 사진이고, Fig. 4(b),(c),(d)는 전처리공정을 각각 달리하여 다이아몬드를 증착한 SEM 사진이다. SEM 결과에서 볼 수 있듯이 전처리를 실시하지 않았거나(a) 화학에칭만 한 경우(b)의 시편은 구형의 다이아몬드가 커다란 클러스터 형상으로 성장되었음을 알 수 있었다. Fig. 4(c)는 1 $\mu\text{m}$  크기의 입자상 다이아몬드로 polishing 한 경우 그리고 (d)는 화학에칭과 polishing을 동시에 처리한 경우의 SEM 사진이다. SEM 결과에서 알 수 있듯이 화학에칭과 polishing 공정을 동시에 전처리한 경우가 다이아몬드의 특성이 우수한 증착결과로 나타났다. 이 결과는 사파이어 기판의 표면경도가 높아서 하나의 공

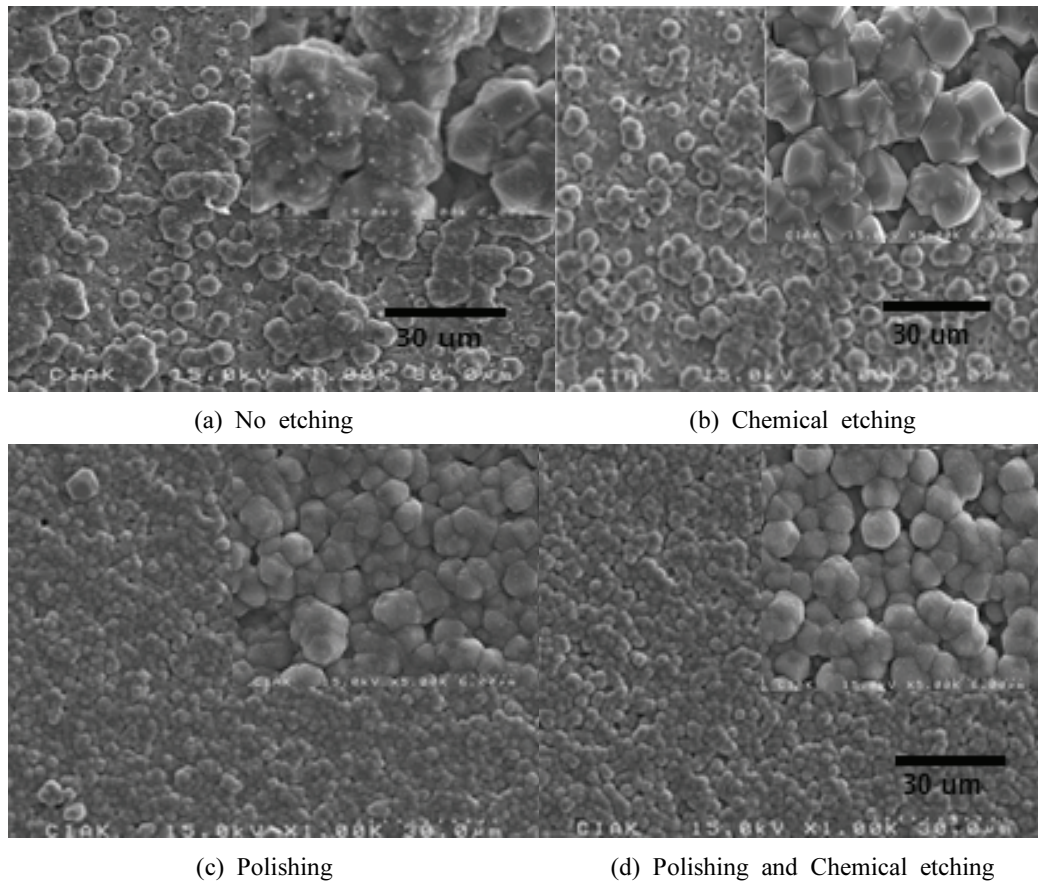


Fig. 4. SEM image of deposited diamond according to various pre-treatment conditions.

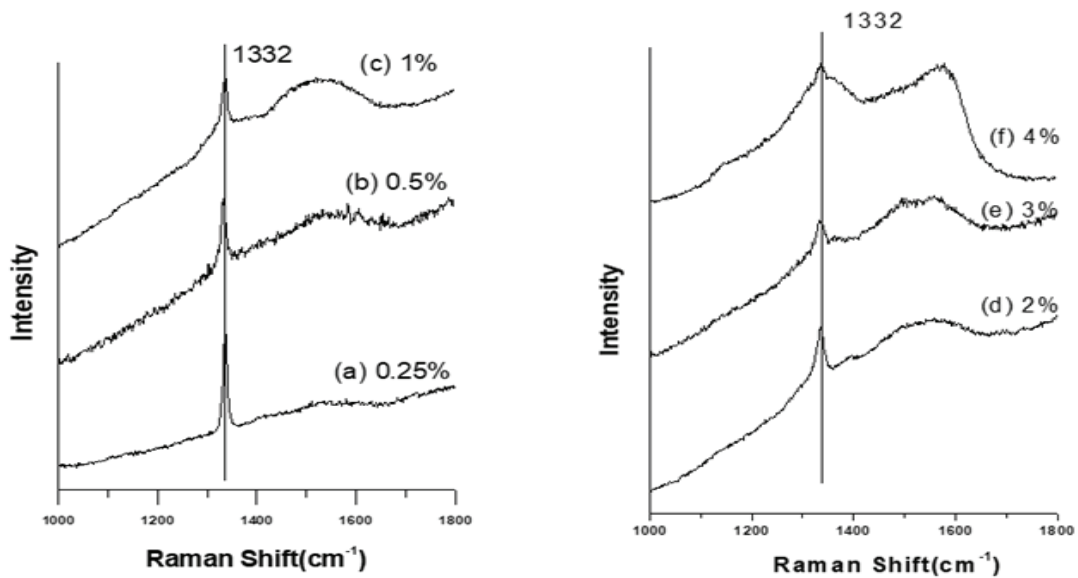


Fig. 5 Raman spectra results of diamond thin films according to different  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  concentration

정만으로는 전처리가 잘 이루어지지 않은 것으로 판단된다.

Fig. 5는  $a$ -plane 사파이어 기판에 반응가스인 수소에 대한 메탄가스 비율의 변화에 따른 다이아몬

드 박막의 라만분석 결과이다. Fig. 3의 SEM 결과에서 알 수 있듯이 수소에 대한 메탄의 비율이 0.25~1 vol%까지는  $1332\text{cm}^{-1}$ 인 다이아몬드 결정성인 D-peak의 Intensity는 우수한 반면, 수소에 대한 메탄

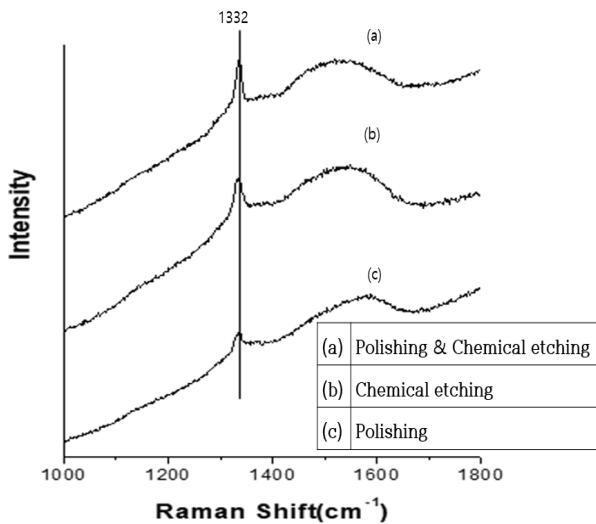


Fig. 6. Raman spectra results of diamond thin films according to different pre-treatment conditions.

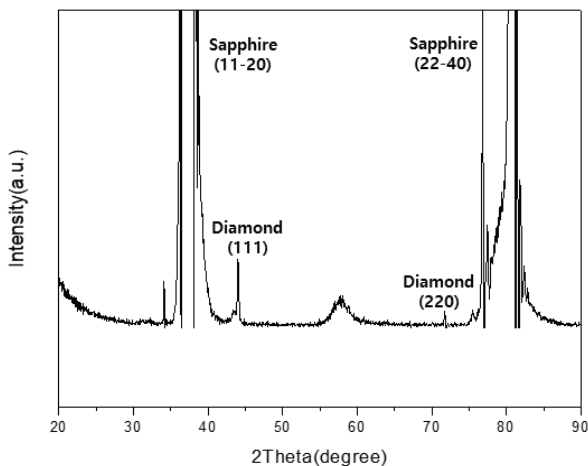


Fig. 7. XRD patterns of diamond thin film on a-plane sapphire substrate.

의 비율이 2~4%로 증가함에 따라 D-peak는 감소하고, 1580<sup>-1</sup>cm에서 graphite인 G-peak가 증가함을 알 수 있다.

라만분석에서 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>의 강도비의 값은 메탄농도 0.25, 0.5, 1, 2, 3 및 4 vol%에서는 각각 0.01, 0.02, 0.07, 0.15, 0.31 및 2.5로 측정되었다. I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 값이 작을수록 결정성이 우수함을 의미한다. 또한, Fig. 6은 a-plane 사파이어 기판의 전처리공정 변수에 따른 라만분석 결과이다. Fig. 4의 SEM 결과와 마찬가지로, 화학에칭과 polishing을 동시에 처리 한 경우(a), 화학적 에칭만 실시한 경우(b) 및 polishing 처리만 한 경우(c)의 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>는 0.07, 0.09 및 0.19로 측정되어 화학에칭과 polishing을 동시에 처리하였을 때의 강도비가 작아서 다이아몬드의 결정성이 우수함을 알 수 있다.

Fig. 7은 a-plane 사파이어기판에 증착된 다이아몬드 박막의 XRD 분석결과이다. 수소에 대한 메탄가스의 비율 즉 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>=0.25 vol% 상태에서 다이아몬드를 증착시켰을 때의 XRD 결과이다. 이 결과에서 보는바와 같이 a-plane 사파이어 기판상에 (111)과 (220)의 다이아몬드 구조를 갖는 결과가 관찰되었다. 이때의 반가폭(full width at half maximum, FWHM)은 D(111)에서 0.02, D(220)에서 0.03으로 측정되었다.

## 4. 결 론

a-plane 사파이어 기판에 마이크로파 플라즈마 CVD법으로 반응가스인 수소에 대한 메탄가스 비율을 변경하여 다결정 다이아몬드 박막을 증착하였으며, 다이아몬드의 결정성, 입자의 크기, 핵생성 밀도 등이 가스비율에 따라 큰 영향이 있음을 확인하였다. 또한, 사파이어 기판의 전처리 조건에 따라서도 다이아몬드의 핵생성과 성장에 중요변수가 됨을 확인하였다. 이상의 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 다이아몬드 합성에 사용되는 반응 gas인 수소에 대한 메탄가스의 비율에서 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>=0.25, 0.5, 1 vol%까지는 결정입자 형태 및 라만 결과에서 우수한 다이아몬드 결정을 얻을 수 있음 알 수 있었고, CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 비율이 2, 3, 4 vol%로 증가할수록 amorphous에 가까운 구형입자 형태로 바뀌어 감을 알 수 있었다.
- 2) a-plane 사파이어 기판에 다이아몬드 박막을 증착하기 위한 전처리 공정조건으로 과산화수소와 황산용액으로 화학적 에칭만 하였을 때보다 polishing과 화학에칭을 같이 실시한 경우가 핵생성 밀도와 결정성이 우수한 다이아몬드 박막이 증착됨을 알 수 있었다.
- 3) 사파이어 기판에 polishing과 화학에칭의 전처리공정을 실시하고 수소에 대한 메탄가스의 비율이 0.25 vol%에서 XRD 결과에서 D(111)에서 0.02로 측정되어 우수한 (111)면의 다결정 다이아몬드 박막이 증착됨을 알 수 있었다.

## 감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

## References

- [1] Yi-Chun Chen and Li Chang, Chemical vapor deposition of diamond on an adamantane-coated sapphire substrate, *RSC Adv.*, (2014), 4, 18945–18950.
- [2] Mamoru Yoshimoto, et al. Epitaxial diamond growth on sapphire in an oxidizing environment, *Nature*, vol 399, May (1999), 340-342.
- [3] Yutaka Ando, Takashi Kamano, Kazuhiro Suzuki, and Atsuhito Sawabe, Epitaxial lateral overgrowth of diamonds on Iridium by patterned nucleation and growth method, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51 (2012) 090101.
- [4] J,S Kim, Y.M Park, J.W. Kim and T.G Kim Characteristics of deposited boron doping diamond on tungsten carbide insert by MPECVD, *Modern Physics Letters B*, vol. Vol. 29, No. 6 & 7 (2015), 150048.
- [5] Y.M. Park, M.K Han, M.K. Bae and T.G. Kim, Low temperature growth of CVD nanocrystalline diamond thin film by designed SWP-CVD with various working pressures, *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, Vol. 11, (2019), 1292–1297.
- [6] Takeyasu Saito et al. Epitaxial nucleation of diamond on an iridium substrate by bias treatment, for microwave plasma-assisted chemical vapor deposition," *Diamond and Related Materials* 7 (1998) 1381–1384.