Cyclic 증착방법에 의해 성장된 다이아몬드 박막의 cathodoluminescence 특성에 관한 연구

서 수 형*, 신 완 철, 박 진 석
한양대학교 전자재료 및 부품연구센터*, 한양대학교 공학대학 전기공학과

Cathodoluminescence Study of Diamond Films Grown by Cyclic Deposition Method

Soo-Hyung SEO*, Wan-Chul SHIN, and Jin-Seok PARK
Center for Electronic Materials and Components*, Dept. of Electrical Engineering, Hanyang University

Abstract - Polycrystalline diamond films are deposited by cyclic method, modulating the H_2 plasma and CH_4+H_2 plasma during the growth step. Diamond quality is evaluated by FWHM and I_D/I_G ratio obtained from Raman spectroscopic analysis. Structural defects and impurities generated during the growth step are characterized by cathodoluminescence, and the variations between band-A(430 nm) line and nitrogen-related(578 nm) line are investigated as a function of T_E/T_G. Furthermore, the correlations between preferential orientation, film morphologies and CL characteristics are also investigated.

1. 서 론

화학기상증착방법에 의해 제작된 다이아몬드 박막을 이용하여 UV detector, SAW filter 및 고온-고출력의 마이크로웨이브 소자 등의 전자소자로 사용하기 위한 연구가 현재 지속적으로 진행되고 있다.[1-2]

이러한 전자소자로 사용하기 위해서는 다이아몬드 박막의 결정성을 향상시켜야 하는데 박막의 결정성은 박막 내부에 포함되어있는 원하지 않는 불순물과 내부결함 등과 관련이 있다. 다이아몬드 박막에 포함된 불순물을 분석하기 위해서 지금까지 주로 Raman 분광분석을 사용하고 있으나, 내부에 존재하는 결함을 분석하고 해석하는데는 luminescence 분석 방법이 보다 유용하기 때문에 최근에 photoluminescence 및 cathodoluminescence를 이용한 분석이 많이 수행되고 있다.[3-4]

불순물과 결함 등은 다이아몬드 박막을 증착하는 과정에서 주로 발생이 되며, 대표적인 것으로는 비다이아몬드성 카본이 있다. 이를 제어하기 위해서 몇몇 연구자들에 의해 시도된 cyclic 증착방법은 비다이아몬드성 카본을 제거하여 결정품질과 증착속도 등을 향상시키는데 유용한 방법으로 보고되었다.[5-6] 그러나, cyclic 방법에 의해 증착된 다이아몬드 박막의 결정성을 평가를 위해 주로 Raman 분광분석을 사용하여 다이아몬드 상과 비다이아몬드성 카본의 함유량을 상대적인 비율로 제시하였을 뿐, 증착조건에 따른 내부 결함 특성을 관찰한 바가 없다.

따라서, 본 연구에서는 cyclic 방법에 의해 증착된 다이아몬드 박막의 내부결함을 전자빔에 의해 luminescence 특성을 얻은 cathodo- luminescence 분석을 수행하여 내부 결함의 종류를 평가하고, 증착시간과 식각시간의 비율 및 전체 주기시간의 조건에 따른 변화를 살펴보았다.

2. 본 론

2.1 실험방법

다이아몬드 박막을 증착하기 위해 MPCVD(Microwave Plasma CVD)방법을 사용했으며, 핵생성을 위한 전처리는 BEN(Bias-Enhanced Nucleation) 방법을 사용하였다. 우선 면적이 2×2 cm^2인 p-type Si(100) 기판을 세정한 후에 바이어스 인가시 핵생성 촉진을 위하여 HF(1):DI(1) 비율의 용액에서 10분간 표면 식각을 수행하였다. 핵생성 단계에서는 바이어스 전압을 -200 V로 하여 30분 동안 인가하였고, 메탄농도는 수소에 대하여 5%로 고정하였으며, 성장 단계에서는 바이어스를 제거한 후 메탄농도를 0.5%로 고정하였다. 증착압력은 40 Torr로 고정하였으며, 증착시간은 6시간이었다. 마이크로웨이브 전력은 800 W로 고정하였고, 이때 기판 온도는 710 ℃ 정도이었다. Cyclic 증착에서 한 주기(T_{cycle})를 120분으로 고정하였고, 식각과 증착과의 상대적인 시간비(T_E/T_G)는 각각 0.11, 0.43, 1과 2.33으로 변화시켰다. 또한, 800 W에서 6 시간동안 연속 증착한 후 수소 플라즈마로 식각하는 경우, 식각시간은 30~180분으로 변화시켰다.

Cyclic 방법으로 성장된 다이아몬드 박막의 탄소결합분석 및 결정성을 평가하기 위하여 Triple Raman Spectroscopy (T64000, Jobin Yvon)을 이용하였고, 1000~1800 cm^{-1} 범위에서 스펙트럼을 얻었으며, 다이아몬드 line(1332 cm^{-1})과 비다이아몬드성 카본에 관련된 line(1550 cm^{-1})의 비율(I_D/I_G)을 정량적으로 분석하여 다이아몬드 박막의 품질 향상에 관하여 조사하였다. Raman 스펙트럼분석에 사용된 광원은 514.5 nm 파장의 Ar 레이저이며, 인가전력은 3.5 mW로 설정하였고, 장비의 분해능은 1.8 cm^{-1}이었다.

성장된 박막의 내부 결함의 종류 및 증착조건에 따른 변화를 조사하기 위하여 cathodoluminescence(CL) 분석을 수행하여, 스펙트럼과 CL monochoromatic mapping 이미지를 얻었다. 사용된 분석 장비는 FE-SEM(JSM-6330F, JEOL)에 장착된 CL spectroscopy(MonoCL, Oxford)를 이용하였고, 측정시 전자빔의 가속전압은 20 kV로 하였으며 전류는 12 μA 이었다. CL 분석시 panchromatic 또는 monochromatic mapping 이미지를 얻어 이차 전자(secondary electron, SE) 이미지와 비교함으로써 luminescence 특성이 나타나는 부분을 조사하고, 또한 이를 XRD(D/Max RC, Rigaku) 분석에 의한 배향특성과 비교하여 상관관계를 도출하였다.

2.2 결과 및 고찰

Cyclic 방법에 의해 다이아몬드 박막을 증착한 경우, 전체 주기시간을 120 분으로 고정하고 T_E/T_G의 비율을 증가한 경우에는 대부분 I_D/I_G가 증가하여 박막의 품질이 향상됨을 그림1의 (a) 결과를 통해 확인할 수 있었다. 또한, 결정성의 향상은 다이아몬드의 line(1332 cm^{-1})의 반가폭(FWHM)의 수치로 알 수 있는데, 일반적인 방법에 의해 증착된 경우(steady growth)에는 14.3 cm^{-1}인 반면에 cyclic 방법에 의해 증착된 경우에는 10~12 cm^{-1}로 작아져 결정성이 향상됨을 알 수 있었다.

이러한 결과는 증착과정에서 발생된 결정립 경계(grain boundary)에 존재하는 비다이아몬드성 카본[4]이 수소 플라즈마에 의한 식각과정에서 제거되고 그 위에 다이아몬드가 증착되는 일련의 과정을 거쳤기 때문으로 판단된다. 이러한 결과를 뒷받침하는 실험으로 증착된 다이아몬드 박막을 수소 플라즈마에 in-situ로 후처리하여 처리시간에 따른 비다이아몬드성 카본의 제거효과에 관련된 것을 수행한 결과, 처리시간이 증가함에 따라서 비다이아몬드성 카본이 제거되어 그림1의 (b)와 같이 I_D/I_G가 증가된 것을 확인할 수 있었다.

다결정 다이아몬드 박막을 그림2와 같이 CL 스펙트럼을 분석하였을 때, 주로 발생되는 emission line으로 우선 430 nm line에 의한 band-A emission이 있으며 이는 박막 증착시 형성된 전위(dislocation) 주변에서 전자와 홀의 재결합에 의해 형성된 donor-acceptor pair에 의해 발생되며, CH_4-H_2계에서 전위와 관련된 430 nm line의 luminescence는 결정립계 근처나 (111)

face에서 주로 나타나는 것으로 보고된 바 있다.[7] 두번째로 578 nm line이 red에서 yellow 파장대역에 걸쳐 넓은 band를 형성하는 것이 있으며, 이는 nitrogen-vacancy complexes에 의한 emission으로 578 nm emission이 매우 큰 경우에는 (100) face가 지배적으로 나타나는 것으로 알려져 있다.[7-8] 또한, 738 nm line에 의한 Si 불순물이 혼입되었을 때 나타나는 emission line이 있는데, 다이아몬드 박막에서는 거의 대부분 관찰할 수 있는 것이다.[4,8]

본 연구에서 주로 나타난 emission line도 상기에 제시한 세가지를 관찰할 수 있었다. BEN 방법을 사용하고 일반적 방법으로 증착된 다이아몬드 박막의 경우에는 기존에 보고된 결과와 유사하게 band-A가 주 emission line으로 발생되었으며, 578 nm line은 매우 약하게 나타났다.

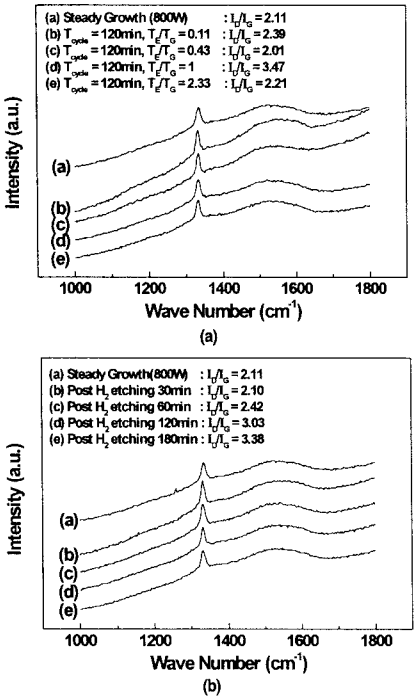
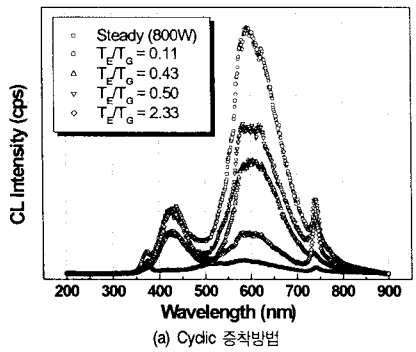
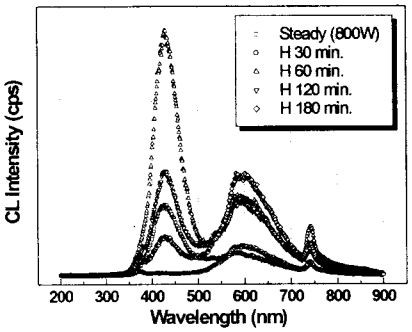


그림1. (a) Cyclic 방법에 의해 증착된 다이아몬드 박막과 증착후 (b) 수소 플라즈마에 후처리된 다이아몬드 박막의 Raman spectra (I_D/I_G는 다이아몬드 피크(1332 cm^{-1})와 비다이아몬드성 카본 피크(1550 cm^{-1})의 상대 강도비율)



(a) Cyclic 증착방법



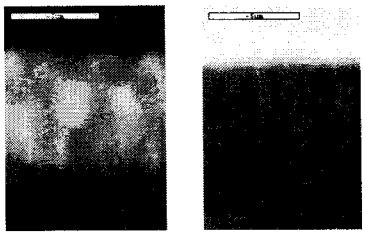
(b) 수소 플리즈마 후처리

그림2. Cyclic 방법에 의해 증착된 다이아몬드 박막과 수소 플라즈마에 의해 후처리된 다이아몬드 박막의 처리시간에 따른 CL spectra

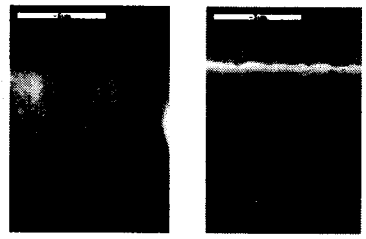
반면에 cyclic 증착법에 의해 증착된 박막은 전체 주기 시간을 120분으로 고정하고 T_E/T_G가 증가시킬수록 상대적으로 578 nm line이 증가하고 band-A line은 약하게 형성됨을 알 수 있었다. 단, T_E/T_G가 2.33의 값을 갖는 경우에는 다시 band-A line이 578 nm line에 비하여 조금 큰 CL 강도를 나타내었다. Cyclic 방법으로 증착한 경우에 발생된 578 nm line은 반응 챔버 내부에 잔류하는 nitrogen이 수소 플라즈마에 의해 식각되는 과정에서 다이아몬드 박막 내부에 혼입된 것으로 사료되며, 그림2의 (b)에서 보여주는 것과 같이 다이아몬드 박막을 증착한 후에 수소 플라즈마로 후처리한 경우에는 cyclic 방법으로 증착한 경우와 유사하게 578 nm line이 형성됨을 통해 수소에 의한 식각과정에서는 비다이아몬드 상이 제거되면서 nitrogen이 혼입됨을 알 수 있었다.

또한, 그림3의 (a)에 제시한 대표적인 단면 panchromatic CL 이미지와 같이 cyclic 증착법 및 수소 플라즈마 후처리에 의한 결과 모두, 주요 578nm emission이 박막의 깊이 방향으로 대부분 분포된 것으로 보아 단순히 표면에만 nitrogen이 혼입된 것이 아니라 기판과의 계면에서부터 표면에 이르기까지 전 영역에서 emission되고 있음을 알 수 있었다. 또한, 수소 플라즈마에 의해 후처리된 경우에는 그림3의 (b)와 같이 기판부근의 계면에서 band-A와 578 nm line에 의한 luminescence 특성을 볼 수 없으나, 표면으로부터 일정 깊이에서는 특성이 나타나는 것으로 보아 수소 플라즈마에 의한 비다이아몬드 상 제거가 nitrogen 도핑을 향상시키는 원인임을 알 수 있었다. 따라서, CH_4-H_2-N_2(또는 nitrogen이 함유된 기체)계에서 cyclic 방법을 이용하여 비다이아몬드 상을 제거하면서 다이아몬드 박막을 증착한다며, nitrogen 도핑이 효과적일 것으로 예상된다.

다이아몬드 박막을 일반적인 방법에 의해 증착한 경우, 박막의 배향과 표면 facet 형태에 따라서 band-A와 nitrogen-related line의 변화가 있는 것으로 보고하고 있다. 따라서, 본 연구에서도 cyclic 방법으로 증착된 다이아몬드 박막의 CL 특성과 박막의 배향 및 표면 형상과의 관계에 대해서 살펴보았다.



(a) T_E/T_D = 0.43



(b) Post etching 120 min.

그림3. Cyclic 방법에 의해 증착된 다이아몬드 박막과 수소 플라즈마에 의해 후처리된 다이아몬드 박막의 처리시간에 따른 단면 panchromatic CL 이미지(좌측) 및 SE 이미지(우측)

그림4는 120분으로 고정하고 증착과 식각시간을 변화시키면서 증착한 다이아몬드 박막의 (220)과 (100) 피크의 (111) 피크에 대한 상대강도비 및 CL의 상대강도비(I_N/I_A) 관계를 나타내는 그래프로 박막의 배향과 CL 특성과의 관계를 분석하기 위한 결과이다. T_E/T_G가 증가할수록 $I_{(220)}/I_{(111)}$는 감소하는 경향을 보여주고 $I_{(100)}/I_{(111)}$은 T_E/T_G가 0.43일 때까지 증가하다가 0.43 이상에서는 급격히 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이와 관련하여 band-A line은 급격히 감소하였다가 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고, nitrogen-related line이 최대로 나타난 T_E/T_G가 0.43인 경우는 박막이 (100) 배향이 크게 향상되었으며, (110) 배향이 존재하면서 (100) 배향이 나타난 경우에도 nitrogen-related line이 크게 나타난 경향을 보였다. 이러한 결과는 일반적으로 증착된 다이아몬드 박막이 (100) 배향을 갖고 성장된 박막의 경우에 nitrogen- related line이 발생하는 것과 유사하다.[8]

그러나, T_E/T_G가 2.33일 때, 박막이 (111) 우선 배향을 나타냄에도 불구하고 nitrogen-related line이 형성된 것으로 보아 본 emission line의 형성이 박막의 배향과 관련된 것 이외에 식각에 의한 nitrogen 혼입과도 관련이 있음을 보여주는 것으로 판단된다.

Cyclic 방법에 의한 증착에서 배향과 nitrogen-related line의 발생과 직접적인 관계를 보여주지 않는 것과 관련된 결과로 그림5의 수소 플라즈마에 의한 후처리(식각) 결과를 제시할 수 있다. (110) 및 (100) 배향과 상관 없이 식각시간이 증가함에 따라서 band-A line의 강도는 감소하고 nitrogen-related line의 강도가 증가함을 보여주고 있다.

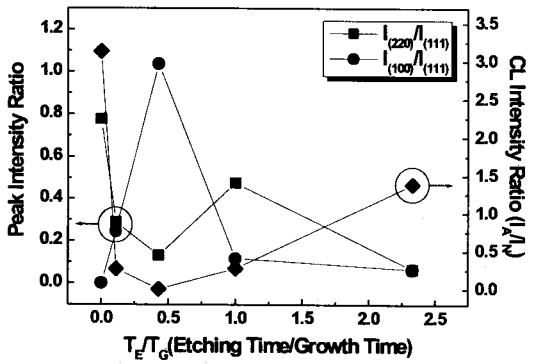


그림4. 일반적 증착법에 의해 증착된 다이아몬드 박막과 전체 주기시간을 120분으로 고정하고 증착과 식각시간을 변화시키면서 증착한 다이아몬드 박막의 (220)과 (100) 피크의 (111) 피크에 대한 상대강도비 및 CL의 상대강도비(I_N/I_A) 관계를 나타내는 그래프

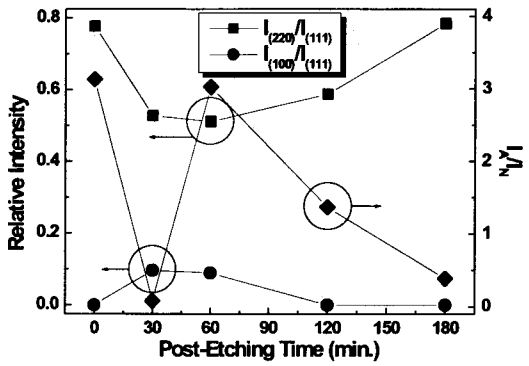
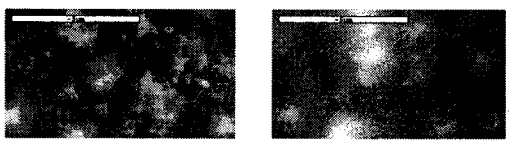


그림5. 일반적인 방법에 의해 증착하고 수소 플라즈마에 시간별로 후처리된 다이아몬드 박막의 (220)과 (100) 피크의 (111) 피크에 대한 상대강도비 및 CL의 상대강도비(I_N/I_A) 관계를 나타내는 그래프 (증착조건 : MW 전력 800W, 기판온도 700℃, 압력 40 Torr, CH_4/H_2 = 0.5%)

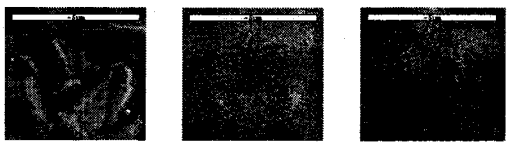
그림6은 cyclic 방법과 후처리에 의해 제조된 다이아몬드 박막을 이차전자 이미지와 각 파장대(430 및 578 nm)의 이미지를 제시한 것으로 비교적 앞에서 제시한 것과 같이 430 nm line은 (111) face에 578 nm line은 (100) face에서 나타남을 확인할 수 있었다.[4,7-8] 또한, 결정립크기가 큰 부분에서의 emission 특성이 두드러진 반면에 이차 핵생성에 의해 형성된 비교적 작은 결정립에서는 emission 특성을 선명하게 확인하기 어려움을 알 수 있었다.

3. 결 론

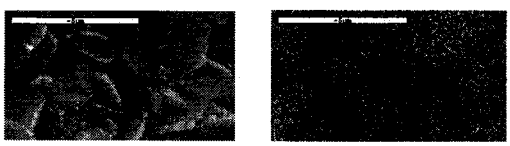
Cyclic 방법에 의해 증착된 다결정 다이아몬드 박막은 주기시간을 고정하고 식각시간을 증가시킬수록, 즉 T_E/T_G가 증가할수록, Raman 분석 결과 비다이아몬드성 카본이 감소하였으며, CL 특성은 band-A(430 nm) line이 감소되고 nitrogen-related(578 nm) line이 증가하는 현상을 나타내었다. 이는 nitrogen 혼입이 비다이아몬드성 카본이 제거되는 경우에 효과적임을 보여주는 것으로, 수소 플라즈마에 의한 후처리 결과를 통해서도 확인할 수 있었다. 또한, cyclic 증착과 수소 플라즈마에 의한 후처리된 박막의 배향과 CL 특성과의 관계도출을 통해 기존의 보고와 같이 배향과의 직접적인 관계보다는 비다이아몬드성 카본의 제거와도 관계가 있음을 알 수 있었다. 반면에 430 nm line은 (111) face에 578 nm line은 (100) face에서 주로 나타났는데, 이는 기존의 보고와 유사하였다.



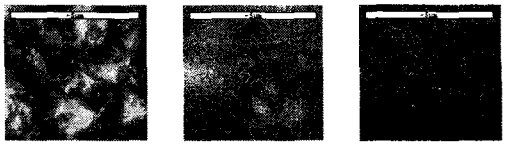
(a) 일반적 성장법 (SE 및 430 nm line 이미지)



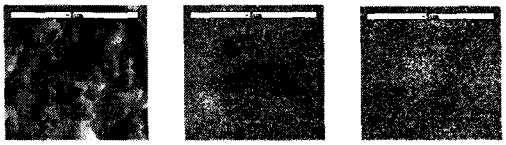
(b) T_E/T_G = 0.11 (SE, 430 nm 및 578 nm line 이미지)



(c) T_E/T_G = 0.43 (SE 및 578 nm line 이미지)



(d) T_E/T_G = 2.33 (SE, 430 nm 및 578 nm line 이미지)



(e) Post-treatment 180 min.(SE, 430 nm 및 578 nm line 이미지)

그림6. 일반적 방법, cyclic 증착 및 수소 플라즈마에 의한 후처리된 다이아몬드 박막의 표면 SE 및 CL 이미지

본 연구는 한국학술진흥재단의 연구비(KRF-99-041-E00165) 지원과 한양대학교 전자재료 및 부품 연구센터의 시설 / 기자재 지원 등에 의하여 수행되었음.

[참 고 문 헌]

[1] T. Sharda, et.al, "Structural and optical properties of diamond and nano-diamond films grown by microwave plasma chemical vapor deposition," Diamond & Related Materials 10(2001) pp.561~567

[2] T. Tachibana, et.al, "Heteroepitaxial growth of {111}-oriented diamond films on platinum{111}/sapphire{0001} substrates," J. Crystal Growth 205 (1999) pp.163~168

[3] L.-T.S. Lin, et.al, "Study of colors in hot-filament CVD diamond films by cathodoluminescence and photoluminescence and their correlations with film quality," Diamond & Related Materials 5(1996) pp.1236~1245

[4] T. Sharda, et.al, "Study of defects and impurities in diamond thin films," Diamond & Related Materials 7(1998) pp.250~254

[5] S.H. Kim, et.al, "Effect of cyclic process on the {100}-oriented texture growth of diamond film," Appl. Phys. Lett. 69(15) (1996) pp.2184~2186

[6] B. Cline, et.al, "Cyclic deposition of diamond: Experimental testing of model predictions," J. Appl. Phys. 72(12) (1992) pp.5926~5940

[7] E. Rzepka, et.al, "Luminescence study of polycrystalline CVD diamond films containing a small amount of nitrogen," Diamond & Related Materials 10(2001) pp.542~545

[8] O. Elmazria, et.al, "Influence of nitrogen incorporation on the electrical properties of MPCVD diamond films growth in CH_4-CO_2-N_2 and CH_4-H_2-N_2 gas mixtures," Thin Solid Films 374(2000) pp.27~33