

기판의 결정 방향 및 증착 변수가 다이아몬드 박막의 배향성에 미치는 영향

이태훈*, 서수형, 박진석
 한양대학교 전자전기제어계측공학부*, 한양대학교 전자재료 및 부품 연구센터

The influence of crystalline direction of substrate and deposition conditions on the orientation of diamond films

Tae-Hoon LEE*, Soo-Hyung SEO, Jin-Seok PARK
 Dept. of Electrical Engineering*, Center for Electronic Materials and Components, Hanyang University

2. 실험방법

Abstract - Experimental works were performed to implement the hetero-epitaxial growth of diamond films on the (100)- and (111)-oriented Si substrates. The deposition process used to prepare diamond films consisted of a bias-enhanced nucleation(BEN) step, accompanied with a growth step using a microwave plasma CVD system. The highly oriented diamond films were deposited under the growth condition of relatively low methane concentrations and high temperatures. Material properties and surface morphologies of deposited diamond films were improved by the addition of carburization step into the deposition process.

1. 서론

MPCVD(Microwave Plasma CVD)에 의해 증착되는 다이아몬드를 전자부품으로 사용하는데 있어 가장 큰 문제점은 박막의 성장시 결정립들이 일정한 방향성을 갖지 못하고 무질서하게 형성되어 성장함으로써 많은 결정립계가 존재하는 다결정 박막이 형성되는 것이다. 결정립계와 같은 결함은 많은 다결정 박막의 경우 단결정 다이아몬드 박막에 비해 열적, 물리적, 전기적 특성 등 모든 다이아몬드의 유리한 특성이 저하되어 다이아몬드의 공업적 응용에 제한을 받게 된다. 특히 다이아몬드의 전기적 응용을 위해서는 실리콘과 같은 비 다이아몬드 기판 위에 방향성을 갖는 이중 에피택셜 (heteroepitaxial) 박막을 성장시키는 것이 필요하다.

다이아몬드 박막의 이중 에피택셜 성장을 위해 기존 연구에서 마이크로웨이브 플라즈마와 인접한 실리콘 기판에 음의 전기적 전압을 인가하여 기판과 일정한 방향성을 갖는 핵형성이 가능함을 보여주었다[1-3]. 또한 몇몇 연구자들은 이렇게 실리콘 (100) 기판 위에 형성된 핵들로부터 메탄 첨가 유량과 기판 온도에 따른 결정 성장에 대한 연구를 진행해 왔으며, 일반적으로 성장 단계의 조건 중 낮은 메탄 첨가율과 높은 온도에서 이중 에피택셜 성장의 가능성을 보여주었다[5-6]. 그리고 각각의 성장 변수가 다른 2단계 성장을 통하여 우수한 방향성을 가지며 표면의 거칠기가 매우 낮고 전기적 응용에 매우 유리한 다이아몬드 박막을 성장시키는 연구결과가 보고되었다[4,7].

본 연구에서는 실리콘 (100) 기판뿐만 아니라 기존에 잘 사용되지 않았던 (111) 기판을 이용하여 기판과 동일한 방향성을 갖는 박막의 성장에 영향을 주는 증착 변수에 대하여 관찰하였다. 성장시 영향을 주는 조건으로는 현재까지 많이 연구되어 왔던 메탄의 유량과 마이크로웨이브 전력을 변화시켜 기판 온도의 영향을 관찰하였으며, 성장시 음극 전압을 인가하여 결정 성장에 미치는 영향을 고찰하였다. 또한 핵생성 이전에 탄화과정을 수행하여 핵생성-성장의 2단계 과정과 비교 관찰하였다.

기판의 성장 방향에 따른 다이아몬드 박막의 성장 특성을 살펴보기 위해 경면 가공된 (100) 및 (111)면의 실리콘 기판을 48%의 불산으로 전처리하여 MPCVD 공정으로 다이아몬드 박막을 증착하였다. 수소 플라즈마 상태에서 10분간 기판의 자연산화막 제거를 위한 공정을 수행하였고, 다이아몬드 박막 성장을 위한 핵형성을 기판에 음극 전압을 인가하여 기판에 입자들로 구성된 핵을 형성하는 BEN(Bias Enhanced Nucleation) 방법을 사용하였다. 탄화과정, 핵형성 과정 및 성장 단계의 조건은 표 1에 제시하였다.

성장 단계의 조건이 결정의 모양과 박막의 성장 방향에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 동일한 기판 전처리 및 핵생성 단계를 수행하고 성장 조건만 변화시켜 박막을 성장시켰다. 성장 단계의 반응 압력은 40 Torr로 고정하였고 메탄/수소 비율을 0.5/100 ~ 2/100 sccm으로 변화시켰으며, 마이크로웨이브 전력을 500 ~ 950 W로 변화시켜 기판 온도 및 마이크로웨이브 전력에 대한 박막의 성장 상태를 관찰하였다. 또한, 핵생성 단계와 같이 성장 단계에서 음극 전압의 인가 여부 및 세기가 미치는 영향을 살펴보았다.

성장된 다이아몬드 박막은 X-선 회절분석(XRD : X-Ray Diffraction)으로 박막의 배향을 분석하였으며, 전계 방출형 주사 전자 현미경(FE-SEM : Field Emission Scanning Electron Microscope) 및 라만 분광기(Raman Spectroscopy)를 이용하여 박막의 성장 형태 및 결정 특성을 관찰하였다.

표1. MPCVD를 이용한 다이아몬드 박막 성장조건

	Nucleation	Growth	Note
Microwave power	800 W 900 W	500~950W 700W*	Carburization : MW power : 900W CH ₄ rate : 5sccm H ₂ rate : 100sccm Pressure : 40 Torr Time : 10min. *는 carburization 공정시 조건임
CH ₄ rate	5 sccm 3 sccm*	0.5~2 sccm 0.5 sccm*	
H ₂ rate	100 sccm	100 sccm	
Pressure	40 Torr	40 Torr	
Bias	-200	0~-70V	
Time	30 min	180 min	
	15 min*	426 min*	

3. 결과 및 고찰

3.1 메탄 유량의 영향

실리콘 (100) 기판 위에 다이아몬드 박막을 증착한 경우(그림 1의 좌측 사진), 메탄 0.5 sccm을 주입하여 증착한 다이아몬드 박막 형상은 {100}와 {111}으로 구성된 cubo-octahedron 형태를 나타내었으며, 0.8 ~ 1.5 sccm의 경우에는 {111}로 구성된 피라미드 형태가 지배적이

었다. 박막의 성장방향을 확인해 본 결과 그림 2 (a)에 1.0 및 1.5 sccm의 XRD 패턴과 같이 (220)의 배향이 형성되었음을 알 수 있었다. 또한 2.0 sccm의 메탄을 주입하여 증착된 박막은 특정 면을 갖는 수백 nm 크기의 결정으로 구성된 형상을 보이고 있다. 기존 보고에서의 메탄 농도 증가시 적절한 첨가유량에서 (100) face가 나타나는 현상과는 다르게 본 연구에서 적용된 메탄 첨가 범위에서는 (100) face가 나타나는 메탄유량 조건을 찾지 못하였다.

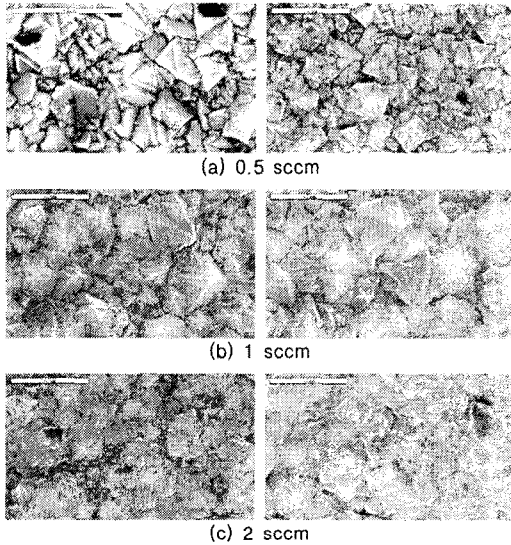


그림 1 메탄 첨가 유량에 따른 박막의 SEM 표면 사진. (좌 : Si (100), 우 : Si (111), scale bar 2 μ m)

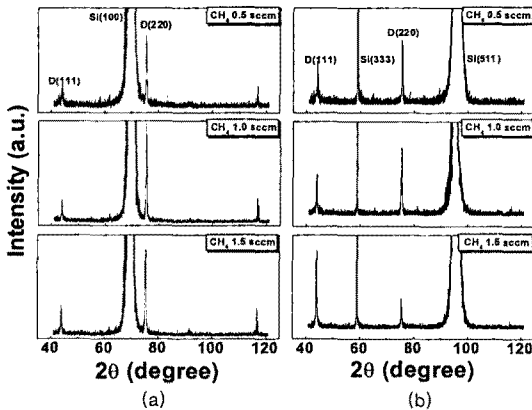


그림 2 메탄 첨가 유량에 따른 박막의 XRD 패턴 : (a) Si (100) (b) Si (111)

반면에 실리콘 (111) 기판 위에 증착된 박막은 그림 1의 우측 사진과 같이 0.5 sccm에서는 기판의 배향에 영향을 받아 삼각형의 (111) face가 비교적 지배적인 형상을 나타내고 있으며, 기울어진 (100) face도 관찰되는 (111)과 (100) face가 혼재되어있는 형상을 보여주고 있는데, 이는 (220) 방향의 배향과 관련된 형상이다. 이러한 결과는 그림 2와 같이 XRD 패턴에서도 (220) 배향을 확인할 수 있었다. 메탄유량을 1 sccm으로 증가시키면 그림 1(b)의 우측 사진과 같이 삼각형의 (111) face가 존

재하지만 많은 양의 피라미드 형상이 나타나는 경향을 보이고 있다. 또한 1.5 ~ 2.0 sccm까지 메탄의 유량을 증가시키면, 실리콘 (100) 기판 위에 메탄 2 sccm의 조건에서 성장된 결과와 같이 수백 nm 크기의 결정으로 구성된 형상을 나타내었다. 그림 1에서 보여주는 메탄 첨가 유량에 따른 박막 표면 형상의 변화에서 알 수 있듯이 수소에 대한 메탄의 첨가 비율이 약 2.0 sccm인 경우 실리콘 (100) 및 (111)에 상관없이 micro-crystalline 형태의 박막이 형성되었다. 메탄 농도가 높은 경우에는 실리콘 기판 배향에 상관없이 결정성장 과정에서 발생하는 이차 핵생성에 의해 결정의 형태는 갖고 있지만 각 결정립의 성장이 방해받아 수백 nm 크기의 작은 결정립으로 구성된 박막이 형성된 것으로 사료된다.[6]

Micro-crystalline 형태의 박막이 형성되었을 경우 XRD 패턴은 (111) 배향이 우세하게 나타남을 기존 보고 [9,10]에서 제시하고 있으며, 본 연구 결과와도 일치한다.

상기 결과를 통해, 실리콘 (100) 기판 위에 증착된 박막은 메탄유량의 작은 변화에도 박막의 형상이 변화되는 반면에 실리콘 (111) 기판 위에 증착된 박막은 비교적 넓은 범위에서도 (111) face의 삼각형 모양을 관찰할 수 있었으나, 0.5 ~ 1.0 sccm 사이의 메탄이 첨가될 경우 (111)보다 (220)의 세기가 우세한 XRD 배향 결과를 관찰할 수 있었다. 따라서, 실리콘 (111) 기판 위에서도 다이아몬드 박막이 비교적 <220> 방향으로 우선 성장됨을 알 수 있다.

3.2 마이크로웨이브 전력의 영향

본 연구에서의 기판온도의 변화는 마이크로웨이브 전력에 의존하여 수행되었고, 메탄유량은 0.5 및 2 sccm에 대하여 실험하였으며, 다른 조건은 고정하였다.

그림 3은 마이크로웨이브 전력 변화와 함께 기판온도를 변화시키고, 또한 메탄유량은 0.5 및 2.0 sccm으로 변화시켜 증착된 박막의 표면형상이다. 그림 1과 마찬가지로 좌측은 실리콘 (100) 기판을 사용한 경우이며, 우측은 실리콘 (111) 기판을 사용한 경우이다. 마이크로웨이브 전력 500~800W 범위에서 실리콘 (100) 기판 위에 증착된 박막은 그림 3(b)의 좌측과 같이 삼각형과 truncated-octahedron 형태가 혼재되어 있는 형상을 나타내었다. 한편, 실리콘 (111) 기판 위에 증착된 박막은 500~700W 범위에서 결정질 입자가 형성되었을 뿐, 연속적인 박막 형성이 어려울 수 있었다.

또한 전력이 800W로 비교적 낮고, 메탄유량이 증가되면 실리콘 (100) 기판의 박막은 작은 결정립으로 구성된 연속적 박막이 형성되는 반면에, 실리콘 (111) 기판의 박막은 불연속적이며 구형의 입자가 연결된 형태의 결과를 관찰할 수 있었다.

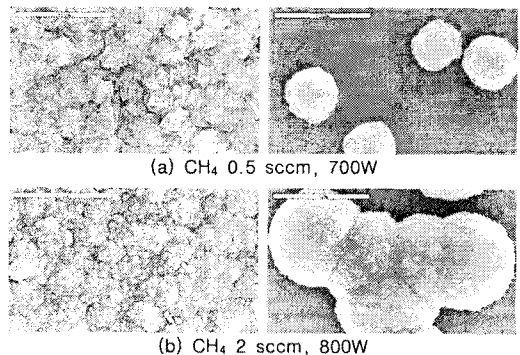


그림 3 마이크로웨이브 전력에 따른 박막의 SEM 사진 (좌 : Si (100), 우 : Si (111))

상기 결과로부터 균일하고 연속적인 박막을 성장시키기 위해서는 비교적 높은 온도에서의 증착이 유리한 것으로 판단된다. 실리콘 (111) 기판을 사용할 경우 기판 온도가 크게 영향을 주고 있다. 또한, 실리콘 (100) 기판을 사용할 경우 증착 상태의 변화는 (111) 기판에 비해 온도에 대한 영향이 크지 않으나 결정의 모양은 800W 이하에서 (111)면을 나타내는 것으로 보이는 삼각형 면이 지배적이었다.

3.3 성장 단계에서의 음극 전압 영향

성장단계에서 음극전압 인가에 따른 다이아몬드 박막의 표면형상 전이에 대한 보고가 미미하여 본 연구에서는 성장단계에서 음극 전압을 기판에 인가하여 박막의 특성 변화를 살펴보았다. 그림 4에서 제시된 바와 같이 메탄유량과 마이크로웨이브 전력을 각각 0.5 sccm과 950W로 고정하고 -50V까지 전압을 인가한 경우에 실리콘 (100) 기판 위의 다이아몬드는 전압을 인가하지 않은 경우보다 (100) face가 드러난 형태의 cubo-octahedron 형상을 나타낸 반면에, 실리콘 (111) 기판 위의 다이아몬드는 전압을 인가하지 않은 경우보다 (111) face로 구성된 표면에 돌출된 형상을 나타내었다. 실리콘 (111) 기판 위의 돌출된 형상은 음극전압 인가에 의해 기판에 충돌하는 수소 이온의 수소에 의한 에칭과정이 작용하였기 때문으로 사료되며, 에칭에 관한 과정은 아직 명확하지 않다. 메탄유량을 1 sccm으로 변화시키고 -50 및 -70V에서 성장된 박막에 관한 표면형상을 그림 4의 (c)와 (d)에 나타내었다.

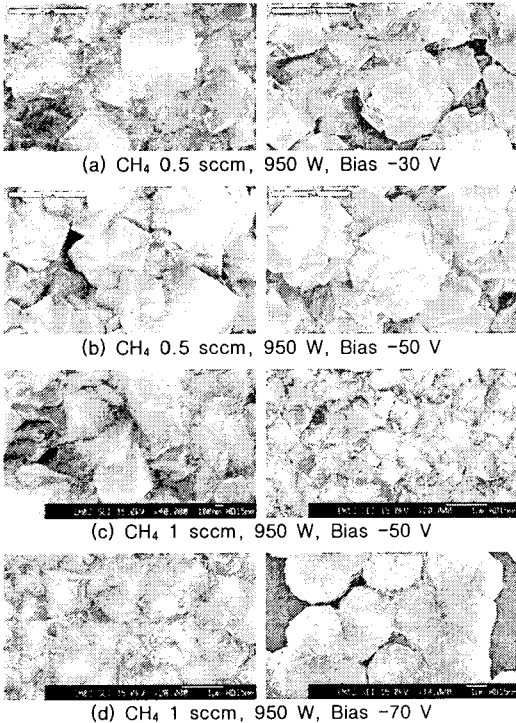


그림 4 음극 전압의 인가에 따른 박막의 SEM 사진 (좌 : Si (100), 우 : Si (111))

메탄유량이 증가함에 따라 -50V에서는 octahedron의 피라미드 형태와 octahedron 구조에서 (100) face가 드러난 truncated-octahedron 형상을 실리콘 (100) 및 (111) 기판 모두에서 확인할 수 있었다. 그러나, (100) face가 나타나기는 하였지만, 그림 5 (a)의 XRD 패턴 결과를 보

면 상기 언급된 형상은 <220> 방향으로 성장되었음을 알 수 있었다. 상기 결과로부터 성장단계에서의 적절한 메탄농도와 음극전압인가는 (100) face가 표면에 드러나는 집합조직의 형성을 유리하게 하는 것으로 판단되며, 이를 위한 보다 체계적인 실험이 요구된다.

또한 메탄유량 1 sccm, 음극전압 -70V에서 실리콘 (100) 기판에 성장된 다이아몬드 박막은 truncated-octahedron 형상이 사라지고 음극전압을 인가하지 않은 경우와 유사한 형상을 나타내었으며, 실리콘 (111) 기판 위의 박막은 음극 전압의 세기가 커지면서 충돌하는 수소 이온의 에칭효과가 증가되어 나타난 결과로 사료된다. 성장단계에서 인가된 음극전압은 박막의 표면에 도달하는 수소 이온의 에너지를 증가시키며 에칭의 효과는 이러한 충돌 이온에 의한 결과임을 기존 연구에서는 보이고 있다[8].

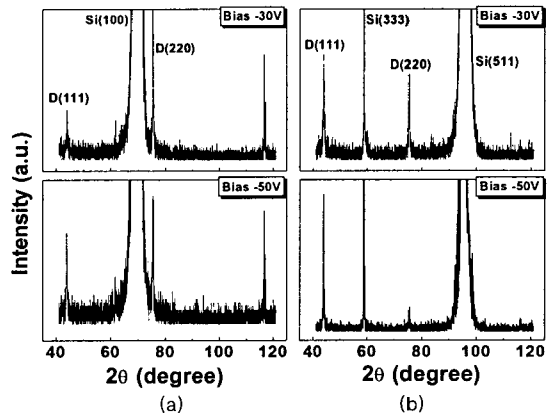


그림 5 음극 전압의 인가에 따른 박막의 XRD 패턴 : (a) Si (100) (b) Si (111)

3.4 탄화 과정의 영향

핵생성 과정 이전에 탄화(carburization)과정을 수행한 결과, 그림 6과 같은 다이아몬드 박막의 표면형상을 관찰할 수 있었다. 그림 6의 (a)는 실리콘 (100) 기판 위에 성장된 박막으로 (100) face가 포함된 cubo-octahedron 형상을 관찰할 수 있었으나, 대부분은 삼각형 형상의 (111) face가 드러난 형태를 보였다. 이러한 원인은 성장이 비교적 낮은 전력(700W)에서 수행되었기 때문으로 사료되며, 본 연구를 위한 실험에서도 탄화 과정을 수행하지 않고 동일한 성장 조건에서 마이크로웨이브의 전력을 변화시켜 결정 성장의 변화를 관찰한 경우 낮은 전력(낮은 온도)에서 성장한 박막은 삼각형의 (111) face를 나타내는 경향을 확인하였다.

반면에 그림 6(b)의 실리콘 (111) 기판 위에 증착된 박막은 기판의 영향을 받아 (111) face가 명확하게 드러나고 결정립이 균일한 결과를 얻을 수 있었다. 이는 탄화 과정 없이 핵생성 단계만 포함하여 증착된 그림 3(b)의 결정립 입자만 형성된 결과와는 다른 성장 특성을 보였으며, 이러한 차이는 긴 핵생성 시간(30분)이 수행된 일반적인 핵생성 과정보다 탄화과정이 포함되어 비교적 짧은 핵생성 시간(15분)이 수행된 핵생성 과정이 높은 핵생성 밀도를 보였기 때문으로 판단된다.

상기 시편에 대하여 라만 분광분석 및 XRD 회절분석을 통해 결정질과 결정의 배향성을 평가한 결과, 일반적인 핵생성 단계로 성장된 박막보다 예리한 다이아몬드 피크를 얻을 수 있었고, 비 다이아몬드성 카본 상에 해당하는 밴드의 세기도 줄어들어 우수한 물성을 나타내었으며, 실리콘 (100) 기판 위에 성장한 결정의 경우 탄화 과정을 수행하지 않았던 시편과 달리 약한 (400) 배향의

특성을 관찰할 수 있었다. 또한 실리콘 (111) 기판 위에 성장한 결정은 낮은 온도(마이크로웨이브의 전력이 700 W 인가된 경우, 측정된 기판 하부의 온도는 약 690 °C)에서 성장한 박막임에도 불구하고 아주 우수한 (111) 배향의 특성을 보여주었다.

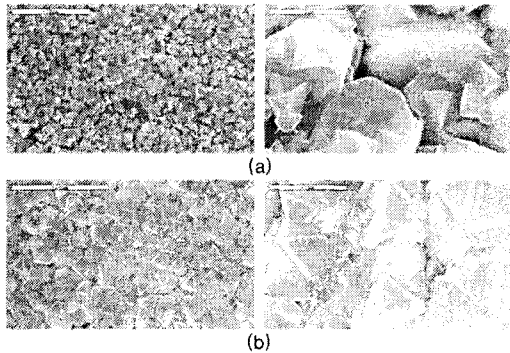


그림 6 탄화과정을 포함한 증착 과정으로 성장된 박막의 SEM 사진 : (a) Si (100), (b) Si (111)

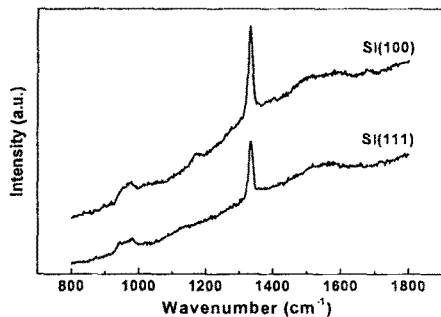


그림 7 탄화과정을 포함한 증착 과정으로 성장된 박막의 Raman 분광 분석 결과

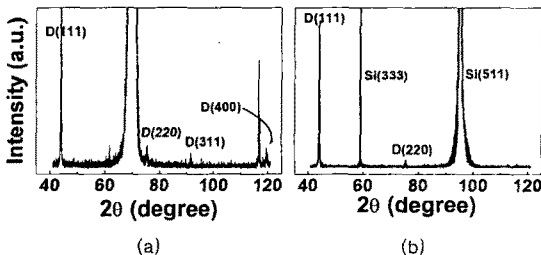


그림 8 탄화과정을 포함한 증착 과정으로 성장된 박막의 XRD 패턴 : (a) Si (100) (b) Si (111)

4. 결론

실리콘 (100) 및 (111) 기판 위에 방향성을 지닌 결정의 성장을 위해서는 약 1 sccm 이하의 메탄 첨가 유량에서 800 W 이상의 높은 마이크로웨이브 전력을 인가하여 고온의 기판 온도를 형성하는 것이 유리하였다. 실리콘 (100) 기판의 경우 메탄 첨가 유량의 작은 변화에 대해 매우 민감한 결정 모양의 변화를 보여 약 0.5 sccm에서만 방향성을 지닌 결정 성장의 가능성을 보였고, 실리

콘 (111) 기판은 0.5 ~ 1 sccm 사이의 메탄 첨가 유량에서 큰 변화 없이 삼각형의 (111) face와 기울어진 (100) face가 혼재한 표면이 관찰되었다. 반면, 마이크로웨이브에 의한 영향은 (100) 기판의 경우 700 W 이하에서 연속적으로 박막이 성장되었으나, (111) 기판에서는 낮은 마이크로웨이브 전력이 인가된 경우 박막 형성이 거의 이루어지지 않았다.

또한, 성장 단계에 인가된 -50 V 이하의 낮은 음극 전압을 인가한 경우 배향성을 지닌 결정의 성장에 유리한 영향을 미치나 실리콘 (111) 기판의 경우 수소 이온에 의한 박막의 에칭을 유도하는 원인으로도 작용하는 것으로 사료된다.

탄화 과정을 포함한 증착 방법으로 박막을 성장시킨 경우 실리콘 (100) 기판에서는 연속적인 박막이 형성되며 XRD 분석을 통해 (400) 피크를 관찰할 수 있었고 성장시 조건 변화에 의한 (100) 방향으로 배향된 박막의 성장 가능성을 확인할 수 있었다. 또한 실리콘 (111) 기판에서는 탄화 과정을 포함하였을 때 매우 균일하고 우수한 (111) 배향성을 지닌 결정 성장을 관찰할 수 있었고, 비교적 낮은 온도에서도 실리콘 (111) 기판 위에 우수한 방향성을 지닌 결정의 성장이 가능함을 보여주었다. 또한, 실리콘 (100) 및 (111) 기판의 배향성에 상관없이 탄화 과정을 수행하여 성장시킨 결정은 높은 질의 다이아몬드 박막을 형성함이 관찰되었다.

[참고문헌]

- [1] Young-Joon Baik, Kwang-Yong Eun, "Highly oriented textured diamond film on Si substrate", J. Korean Cer. Soc., 31(1994) 457-463
- [2] X. Jiang, C.-P. Klages, "Heteroepitaxial diamond growth on (100) silicon", Diam. Relat. Mater., 2(1993) 1112-1113
- [3] X. Jiang, R. Six, C.-P. Klages, "The effect of substrate bias voltage on the nucleation of diamond crystals in a microwave plasma assisted chemical vapor deposition process", Diam. Relat. Mater., 2(1992) 407-412
- [4] Do-Geun Kim, Tae-Yoon Seong, Young-Joon Baik, "Highly oriented textured diamond films on Si substrate through 2-step growth Method", Korean J. Mater. Res., 9(1999) 1049-1054
- [5] C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Muller-Sebert, P. Koidl, "Oriented CVD diamond films : twin formation, structure and morphology", Diam. Relat. Mater., 3(1994) 373-381
- [6] Koji Kobashi, Kozo Nishimura, Yoshio Kavate, Takefumi Horiuchi, "Synthesis of diamonds by use of microwave plasma chemical vapor deposition Morphology and growth of diamond films", Phys. Rev. B, 38(1988) 4067-4084
- [7] C. Norgard, A. Matthews, "Two-step diamond growth for reduced surface roughness", Diam. Relat. Mater., 5(1996) 332-337
- [8] C. Z. Gu, X. Jiang, "Deposition and characterization of nanocrystalline diamond films prepared by ion bombardment-assisted method", J. Appl. Phys., 88(2000) 1788-1793
- [9] D. Zhou, D. M. Gruen, L. C. Qin, T. G. McCauley, A. R. Krauss, "Control of diamond film microstructure by Ar additions to CH₄/H₂ microwave plasma", J. Appl. Phys., 84(1998) 1981-1989
- [10] Tien-Syh Yang, Jir-Yon Lai, Chia-Liang Cheng, Ming-Show Wong, "Growth of faceted, ballas-like and nanocrystalline diamond films deposited in CH₄/H₂/Ar MPCVD", Diam. Relat. Mater., 10(2001) 2161-2166