

CH₄/O₂의 사이클릭 유량제어에 의한 다이아몬드 박막의 특성향상

김태규^a, 김성훈^b, 윤수종^{c*}

^a부산대학교 나노시스템공정공학과, ^b신라대학교 전자재료공학과, ^c부산대학교 나노정보소재공학과

Cyclic on/off Modulation of CH₄ and/or O₂ Flows for the Enhancement of the Diamond Film Characteristics

Tae-Gyu Kim^a, Sung-Hoon Kim^b, Su-Jong Yoon^{c*}

^aDept. of Nanosystem & Nanoprocessing, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea

^bDept. of Electronic Materials, Silla University, Busan 617-736, Korea

^cDept. of Nanomaterials Engineering, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea

(Received 21 March 2006 ; accepted 31 March 2006)

Abstract

Diamond films were deposited on 10.0 × 10.0 mm² pretreated (100) Si substrate using CH₄, H₂ and O₂ source gases in a horizontal-type microwave plasma enhanced chemical vapor deposition system. We introduced a cyclic on/off modulation of CH₄ and/or O₂ flows as a function of the reaction time during the initial deposition stage. Surface morphology and diamond quality of the films were investigated as a function of the different cyclic modulation process of the source gases flows. For the enhancement of the nucleation density, there is an optimal process for the incorporation of oxygen. Diamond qualities of the films were improved by introducing oxygen gas during the initial deposition stage.

Keywords: Diamond, Nucleation density, Quality, The simultaneous cyclic on/off modulation of CH₄ and O₂ flow

1. 서 론

다이아몬드는 경도가 매우 높고, 전기적으로 높은 절연성을 가지고 있으며, 열전도율이 대단히 좋을 뿐만 아니라 넓은 파장범위에서 광투과성이 우수한 물질로 알려져 있다. 또한 산이나 알칼리 등 화학적으로도 안정한 물질이며, 불순물 도핑법으로 반도체를 만들 수 있기 때문에 기능성 재료로서 많은 관심을 가지고 있다. 다이아몬드 박막은 여러 우수한 재료특성을 가지고 있지만 이 재료의 다양한 실제 목적에 따라 응용하기 위해서는 다이아몬드 핵생성 밀도의 증진과 이에 따른 품질의 향상이 필요하다. 현재까지 다이아몬드 핵생성 밀도의 증진과 품질의 향상을 위해 in-situ 혹은 ex-situ 공정 등의 다양한 방법이 소개되었다¹⁻³. 기본적으로 in-situ

공정은 핵생성 밀도의 증진을 위해 ex-situ 공정과 결합할 수 있기 때문에 더 많은 장점을 가지고 있다. 다이아몬드 핵생성 밀도의 증진과 품질의 향상을 위한 유망한 in-situ 공정중의 하나는 산소나 할로젠관련 분자와 같은 에칭 가스를 투입하는 것이었다^{4,6}. 그러나 다이아몬드의 핵생성을 위한 고농도의 에칭 가스는 실리콘 표면의 핵생성 site 뿐만 아니라 임계크기 이하의 다이아몬드 핵을 제거한다고 알려져 왔다⁷. 이것은 다이아몬드의 품질향상에도 불구하고 다이아몬드 핵생성 밀도를 저하시키는 결과를 초래하고 있다. 따라서 에칭 가스를 투입하는 경우 다이아몬드의 핵생성 밀도와 다이아몬드의 품질의 향상을 동시에 증진시키는 것은 불가능한 것으로 알려져 왔다. 최근에 저자 등은 다이아몬드의 핵생성 밀도를 향상시킬 수 있는 새로운 in-situ 공정, 즉 사이클릭 공정에 대한 연구결과를 발표한다⁸⁻¹⁰.

*Corresponding author. E-mail : yoonsj@pusan.ac.kr

본 연구에서는 다이아몬드 핵생성 밀도의 증진과 품질을 동시에 향상시킬 수 있는 최적공정을 찾기 위하여 서로 다른 사이클릭 유량제어 공정을 조사하였으며 에칭가스로서 산소를 사이클릭 공정에 사용하여 실험하였다. 그리고 사이클릭 유량제어의 다양한 조건에 따른 핵생성 밀도를 정확하게 측정하기 위하여 컴퓨터지원 데이터분석 기술¹¹⁾을 도입하였고, 또한 사이클릭 공정에의 에칭가스의 투입량에 따른 다이아몬드박막의 특성 변화를 분석하였다.

2. 실험방법

다이아몬드 박막은 그림 1과 같이 수평형의 Microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (MPECVD) system(ASTEX Co.)을 사용하였으며, 이 장치는 반응가스를 사이클릭 유량제어 할 수 있는 Programmable mass flow control (PMFC), D.C Bias system, 온도조절장치 그리고

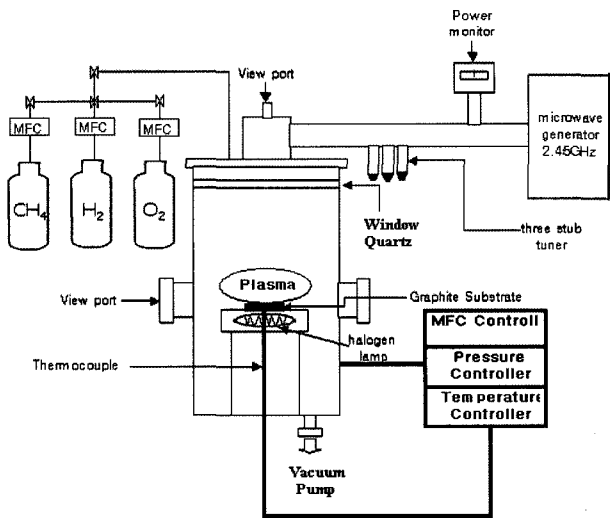


Fig. 1. Schematic diagram of the microwave CVD system.

Automatic pressure control이 가능한 장치로 구성되어 있다. 진공챔버 내에 가스공급 장치로부터 H₂와 CH₄의 반응가스를 공급받아 마이크로파 플라즈마 발생장치로부터 플라즈마를 발생시켜 Si 기판에 다이아몬드 박막을 성장시키게 된다. 이때 사용되는 Si 기판은 (100)결정면으로 조사되었으며, 10.0×10.0 mm 크기로 정밀가공 후 사용하였다. 기판은 플라즈마에 의해 단순 가열시켰으며 다이아몬드 박막은 기판온도 약 850°C, 마이크로파 전력 750 W 와 전체압력 5.33 kPa의 조건에서 증착시켰다. 기판 부 온도는 배면부에 접촉시킨 K-형 열전대에 의해 측정하였다. 전처리는 에타놀 용액에서 약 40-50 mesh의 입자상 다이아몬드 분말을 이용하여 30분간 초음파 처리하였으며 증착하기 전에 기판은 H₂ 플라즈마를 이용하여 10분간 처리하였다. 공급가스는 CH₄와 H₂, O₂를 사용하였으며 전체 유량은 100 sccm으로 고정하였다. 이때 H₂와 CH₄, O₂ 가스의 농도는 각각 98.0%, 1.5%와 0.5%였다.

다이아몬드 핵생성 밀도의 증진과 품질을 동시에 향상시킬 수 있는 최적공정을 찾기 위하여 표 1과 같은 공급가스 유량과 여러 가지 사이클릭 유량제어 공정을 도입하였다. 상세 사이클릭 공정은 초기 증착기간(8분)동안 CH₄와/또는 O₂을 사이클릭 변환하여 공급하였다. 반응가스의 사이클릭 변환은 CH₄와/또는 O₂의 on/off 제어에 의하여 실행되었다. 가스 공급의 on/off 제어시간은 각각 2분간으로 하였다. 반응을 위한 공급가스의 순서는 CH₄와/또는 O₂의 공급 후에 중단하는 절차의 반복에 의해 이루어졌으며 상세한 내용은 표 1과 그림 2에 나타내었다. 증착된 표면의 상태와 결정립의 형태는 Field emission scanning electron microscopy(FESEM)를 이용하여 조사하였다. 또한 다이아몬드 핵생성 밀도는 대화형 프로그램을 활용하여 측정하였다. 전처리된 실리콘 기판위의 다이아몬드 결정립의 품질

Table 1. Different gas flows and injection times for sample A, B, C and D

Process Sample	H ₂ flow Rate (sccm)	CH ₄ flow Rate (sccm)	O ₂ flow Rate (sccm)	CH ₄ flow Cyclic on/off Time (min)	O ₂ flow Cyclic on/off Time (min)	CH ₄ -H ₂ plasma Reaction time after cyclic process (min)	Remarks
Sample A	98.5	1.5	0	0	0	40	Without cyclic process in CH ₄ -H ₂ flow
Sample B	98.0	1.5	0.5	0	0	40	Without cyclic process in CH ₄ -H ₂ -O ₂ flow
Sample C	98.0	1.5	0.5	8	0	32	CH ₄ flow on/off cyclic process in CH ₄ -H ₂ -O ₂ flow
Sample D	98.0	1.5	0.5	8	8	32	(simultaneous cyclic process) CH ₄ and O ₂ flow on/off cyclic process in CH ₄ -H ₂ -O ₂ flow

Table 2. Directly counted densities of the diamond nuclei on the surface of samples

Samples	A	B	C	D
Number/cm ²	1.6 × 10 ⁸	1.8 × 10 ⁷	5.5 × 10 ⁸	2.1 × 10 ⁹

은 spot 크기 1 μm의 Ar laser source를 이용하여 micro-Raman spectrometer에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

다이아몬드 핵생성 밀도의 증진과 품질을 동시에 향상시킬 수 있는 CH₄-H₂-O₂ 가스의 최적공급조건을 찾기 위하여 그림 2와 같은 여러 가지 사이클릭 유량제어 공정을 도입하였다. 공정별 생성 다이아몬드의 핵생성 밀도는 SEM사진에서 직접 구하였으며 측정오차를 줄이기 위하여 기관의 가장자리에서 1 mm 떨어진 곳에서부터 측정하였다. 그림 3(a)와 (b)는 각각 CH₄-H₂ 가스(sample A)와 CH₄-H₂-O₂ 가스(sample B)를 공급할 때 증착된 다이아몬드 박막의 FESEM 상을 나타내었다. 공급가스 중에 산소의 혼합으로 인한 에칭효과 현상으로 다이아몬드 핵생성 밀도가 약간 감소됨을 알 수 있었다. 이것은 CH₄-H₂ 가스계와 비교하여 CH₄-H₂-O₂ 가스계는 에칭 가스의 공급으로 기관위의 핵생성 site 뿐만 아니라 다이아몬드의 입자크기가 감소⁷⁾함에 따라 핵 생성밀도가 감소하는 결과를 나타내었

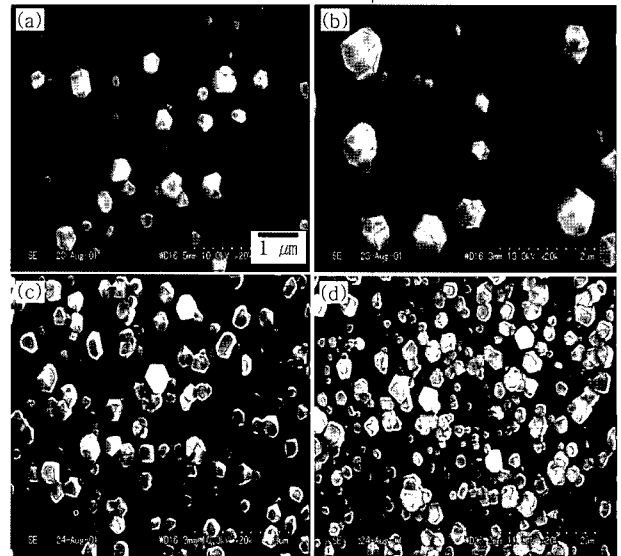


Fig. 3. FESEM images of as-deposited diamond films for (a) sample A, (b) sample B, (c) sample C, and (d) sample D.

다. 그림 3(c)와 (d)는 각각 CH₄ 가스의 on/off 사이클릭 유량제어공정(sample C)과 CH₄와 O₂ 가스의 동시 사이클릭 유량제어공정(sample D) 조건에서 증착된 다이아몬드 박막의 FESEM 상을 나타내었다. CH₄와 O₂ 가스의 동시 사이클릭 공정조건에서 다이아몬드의 핵생성 밀도가 매우 높아졌음을 관찰할 수 있었다. 그림 2의 sample C와 D의 사이클릭 유량제어 공정을 비교해보면 sample C의 공정 중

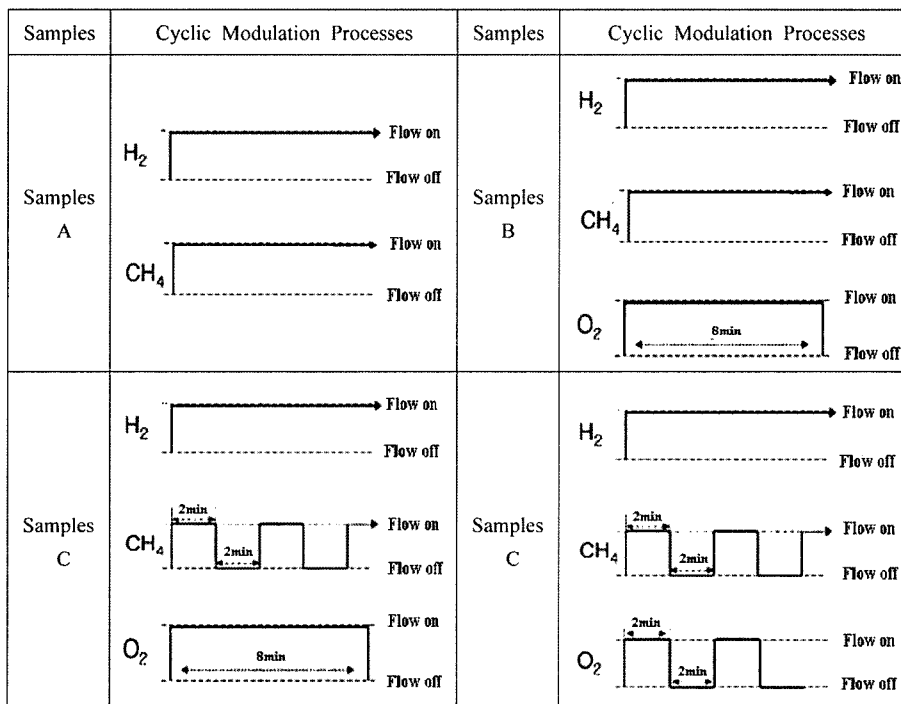


Fig. 2. Cyclic modulation processes of source gases flows for sample A, B, C and D.

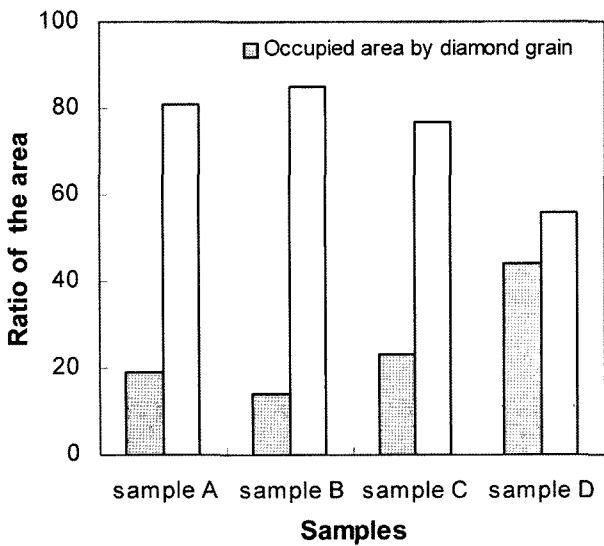


Fig. 4. The calculated ratio of the occupied area to the unoccupied area by the diamond grains for sample A, B, C and D.

에칭가스 성분, 특히 산소관련 성분이 sample D의 것보다 더 효과적인 현상을 관찰할 수 있다. 이들은 기판위의 핵생성 site 뿐만 아니라 임계크기 이하의 다이아몬드 핵을 제거하는 것으로 관찰된다. 그 결과로서 sample C의 핵생성 밀도는 sample D보다 낮게 됨을 알 수 있다. 뿐만 아니라 sample D는 sample A보다 더 높은 핵생성 밀도를 갖는다. 그러므로 초기 증착기간동안의 CH₄와 O₂ 가스의 동시 사이클 유량제어 공정이 가장 높은 핵생성 밀도를 만드는 것이 확인되었다.

그림 3의 SEM 조직상에서 sample A,B,C,D의 다이아몬드 핵생성 수를 측정하여 그 결과를 표 2에 나타내었다. 표에서와 같이 CH₄와 O₂ 가스의 동시 사이클릭 유량제어 공정에서 가장 높은 핵생성 밀도를 나타냄이 확인되었다. 또한 서로 다른 사이클릭 유량제어 공정에 따라 다이아몬드 핵생성 밀도의 변화를 객관적으로 조사하기 위하여 보고된 컴퓨터지원 데이터분석 기술¹¹⁾을 적용하였다. 기판위에 다이아몬드가 단층으로 성장한 결정립이라고 가정하고 그림 3의 상을 이용하여 이들 결정립에 의해 점유된 면적을 측정하였다. 그림 4에서는 그림 2의 sample A,B,C,D 조건에서 기판상에 증착된 다이아몬드 핵생성이 이루어진 부분의 면적과 이루어지지않은 부분의 면적비를 컴퓨터지원 데이터분석 방법으로 계산한 결과를 나타내었다. 그림 4에 나타난 바와 같이 컴퓨터지원 분석결과, sample D의 조건에서 다이아몬드 결정립에 의해 점유된 면적이 sample들 중에서 가장 높게 나타났음을 알 수 있다. 그림 5는 다이아몬드 품질의 변화를 측정하기 위

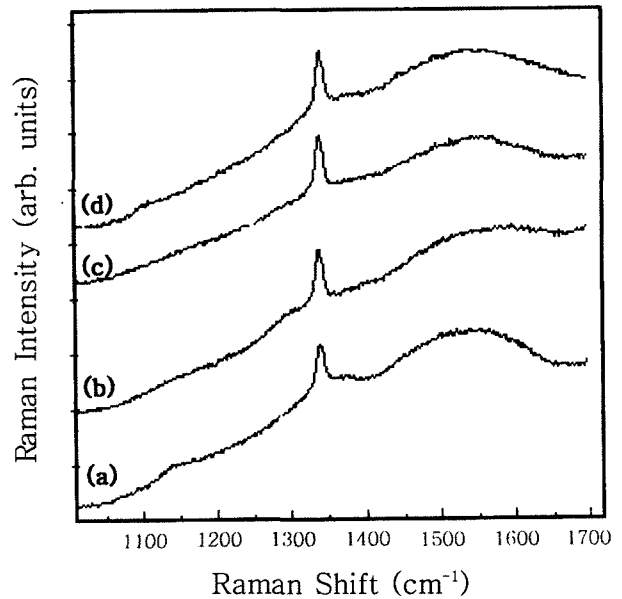


Fig. 5. Micro-Raman spectra of as-deposited diamond films for (a) sample A, (b) sample B, (c) sample C, and (d) sample D.

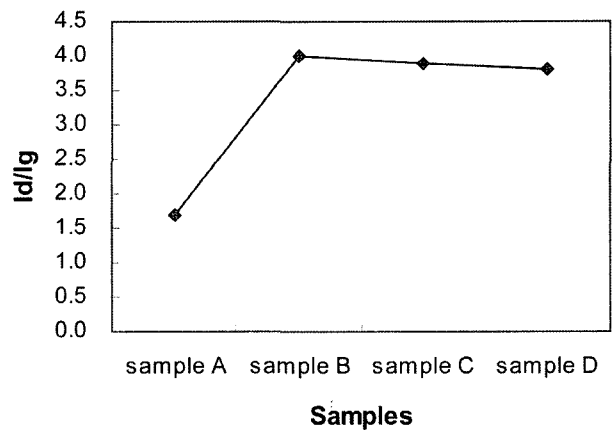


Fig. 6. I_d/I_g values of micro-Raman spectra for sample A, B, C and D.

하여 1 μm의 spot 크기의 micro-Raman spectroscopy를 사용하여 측정된 기판위의 결정립을 조사한 결과를 나타낸 것이다. 1,332 cm⁻¹ 부근의 다이아몬드와 1,500 cm⁻¹ 부근의 비정질 탄소의 상대강도비 (I_d/I_g)를 조사하여 다이아몬드의 품질을 상대 비교한 결과는 그림 6과 같다. A에서 D까지의 Sample들의 상대강도비 결과를 분석해 보면, 다이아몬드의 초기증착단계에서의 산소가스의 혼합은 사이클릭 유량제어 공정과 상관없이 다이아몬드의 품질을 향상시킨다는 것이 확인되었다(sample A와 B,C,D의 비교). Sample B,C,D의 플라즈마 단계에서의 수소 및 산소관련 성분 등과 같은 충분한 양의 에칭 가스는 수소 및 산소 원자는 결정립의 다이아몬드상보다 비다이아몬드상을 효과적으로 제거¹²⁻¹⁴⁾하기 때문에

다이아몬드의 품질향상과 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 다이아몬드 박막 합성공정에서 핵생성 밀도의 증진과 품질을 동시에 향상시킬 수 있는 방안으로 CH_4/O_2 가스의 사이클릭 유량제어의 최적 공정 기법을 검토하였다. 사이클릭 유량제어 공정에서 에칭가스의 각각의 투입조건에 따른 다이아몬드박막 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 마이크로파 CVD법을 이용한 Si 기판 상에 사이클릭 유량제어 방식을 적용하여 다이아몬드 박막을 합성한 결과 기존의 합성방법보다 핵생성 밀도 및 품질향상 등이 우수하였다.

2. 초기증착단계에서의 산소가스의 연속적인 투입은 다이아몬드의 핵생성 밀도를 저해하는 영향이 있으나 생성된 다이아몬드의 품질은 향상되었으며, 또한 $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-O}_2$ 가스 공급시 CH_4 와 O_2 가스를 동시 사이클릭 유량제어 방법으로 공급할 경우는 다이아몬드의 품질뿐만 아니라 핵생성 밀도를 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

3. 다이아몬드 핵생성 밀도를 측정하는 방법으로 컴퓨터지원 데이터분석 기술을 도입하여 기판면에 증착된 결정립의 면적비를 정확하게 측정할 수 있었다.

참고문헌

1. H. M. Liu, D. S. Dandy, *Diamond Relat. Mater.*, 4 (1995) 1173.
2. L. L. Regel, W. R. Wilcox, *Acta Astronautica* 48 (2001) 129.
3. S. T. Lee, Z. Lin, X. Jiang, *Mater. Sci. and Eng., R* 25 (1999) 123.
4. C. F. Chen, S. H. Chen, T. M. Hong, H. W. Ko, S. E. Sheu, *Thin Solid Films* 236 (1993) 120.
5. Y. Liou, Y. R. Ma, *Diamond Relat. Mater.*, 3 (1994) 573.
6. S. Schelz, L. Martin, M. Moisan, *Diamond Relat. Mater.*, 7 (1998) 1291.
7. S. S. Park, J. Y. Lee, *J. Mater. Sci.*, 28 (1993) 1799.
8. S. H. Kim, Y. S. Park, I. T. Han, J. W. Lee, W. S. Yun, *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996) 2184.
9. J. W. Lee, S. H. Kim, Y. S. Park, I. T. Han, *Thin Solid Films*, 303 (1997) 264.
10. S. H. Kim, Y. S. Park, W. S. Yun, J. W. Lee, *J. Cryst. Growth*, 180 (1997) 198.
11. S. H. Kim, T. G. Kim, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 13 (2003) 333.
12. D. S. Olson, M. A. Kelly, S. Kapoor, S. B. Hagstrom, *J. Appl. Phys.*, 74 (1993) 5167.
13. K. V. Ravi, A. Joshi, *Appl. Phys. Lett.*, 58 (1991) 246.
14. Y. Liou, Y. R. Ma, *diamond Relat. Mater.*, 3 (1994) 573.