

〈연구논문〉

## 고품질 다이아몬드 박막의 증착과 박막 성장 양식

김성훈 · 박영수 · 정상기 · 송세안\* · 윤석열\* · 이조원

삼성종합기술원 신소재연구실, \*삼성종합기술원 시험분석실  
(1994년 4월 6일 접수)

### Deposition of High Quality Diamond Thin Film and the Film Growth Mode

S. H. Kim, Y. S. Park, S. K. Jung, S. A. Song\*, S. Y. Yoon\* and J-W. Lee

*New Materials Lab., SAIT, Suwon 440-600, Korea*  
*\*Analytical Engineering Lab., SAIT, Suwon 440-600, Korea*  
(Received April 6, 1994)

**요 약** - 전체 압력을 변화시키면서 다이아몬드 박막을 n형 Si(100) 기판 위에 마이크로 웨이브 화학기상증착법으로 증착하였다. 높은 압력으로(225 torr) 증착된 박막은 낮은 압력(60 torr)의 박막보다 다이아몬드 순수도가 향상되었으며 표면도 매끈한 {100} 형상이 우세하였다. 다이아몬드 박막의 성장 양식을 알아보기 위하여 낮은 압력(60 torr)과 높은 압력(225 torr)에서 증착된 박막의 미세구조를 투과전자현미경으로 각각 분석하였다. 전체압력이 낮은 경우 박막과 기판의 계면에는  $\alpha$ -SiC의 중간층이 형성되어 있는 것을 확인하였으며 전체압력이 높은 경우의 박막은 evolutionary selection rule에 따라 성장하는 것으로 추론되었다.

**Abstract** - Under the different total pressure conditions(225 torr and 60 torr), we deposited the diamond film on n-type Si(100) substrate by using a microwave plasma enhanced chemical vapor deposition(MPECVD) technique. The higher total pressure enhances the diamond film quality and the film morphology. In order to identify the diamond film growth mode, we investigated the microstructures of the films by transmission electron microscope. We have confirmed that the diamond grain under the low pressure condition initially forms on the  $\alpha$ -SiC interface layer, and that the diamond film under the high pressure condition grows by the evolutionary selection rule.

### 1. 서 론

다이아몬드는 내구성, 안정성 등의 물리 화학적 특성과 광학 음향적 특성 및 반도체적 특성이 뛰어나며 특히, band gap energy가 크고 열전도도가 높아 기계 공구류, 광학 음향기기, 그리고 광전자 분야 등에 응용할 차세대 신소재로서 주목을 받아 왔다[1, 2]. 최근, 인조 다이아몬드 박막의 제조가 화학기상증착법을 통하여 가능하게 됨에 따라 반도체 소자, 고온 고주파 소자 등 고부가가치 소자 분야에 그 응용이 점점 가시화되고 있다[3].

인조 다이아몬드 박막을 고부가가치 소자 분야에 응용하기 위해서는 순수한 다이아몬드 박막의 생성과 핵생성 밀도 향상을 통한 texture막의 성장 그리고 소자 응용에 부합하는 막 표면조도의 향상이 필요하며 경제성을 고려할 때 대면적으로 증착시키는 기술이 요구되고 있다.

화학기상법으로 인조 다이아몬드 박막을 증착하기 위해서는 hydrocarbon 기체와 이를 환원시킬 수 있는 수소 기체 등을 사용해야 함으로 증착시에 순수한 다이아몬드 외에 흑연, amorphous carbon 등과 같은 nondiamond 성분이 상당량 포함되게 된다. 따라서

순수한 다이아몬드 박막을 생성하게 하는 증착 방법 인가를 통한 방법의 개선이 연구되고 있다[4, 5]. 증착 들어 증착 방법으로 열 필라멘트법과 마이크로웨이브법 외에도 Jet Plasma 등의 새로운 방법과 bias 인가를 통한 방법의 개선이 연구되고 있다[4-5]. 증착 조건에 관한 연구로 마이크로웨이브법의 경우 대개 출력 1000~1500 W, CH<sub>4</sub> 농도가 1% 내외, 전체압력 수십 Torr, 기판온도가 800°C 이상의 고온에서 다이아몬드 박막의 순수도가 향상됨이 알려져 있다[6]. 한편, 다이아몬드 박막의 epitaxial 성장은 다이아몬드 기판이나 BN 기판위에서 극히 제한된 범위안에 국소적으로 진행됨이 보고되고 있으나[7, 8], 소자 응용을 위한 Si 기판 위에서는 epitaxial 성장에 성공하지 못하였다. 따라서 최근에는 박막이 성장함에 따라 막 표면이 일정한 방향의 morphology를 나타내는 texture growth에 관한 연구가 시도되고 있다[9].

다이아몬드 박막의 표면에 나타날 수 있는 가능한 결정면은 {111}, {110}, {311}, {331}, {100} 등인데 [10] 이들 중 {100}면은 매끈한 표면을 보일 뿐만 아니라 막이 성장함에 따라 막과 평행하게 성장하는 것으로 알려져 있다[11-14]. 따라서 고부가가치 소자에 요구되는 고품위의 박막을 얻기 위해서는 박막이 순수한 다이아몬드만으로 이루어지게 하는 반응조건 및 방법의 설정 그리고 매끈한 표면을 갖고 있는 {100}면의 생성과 아울러 박막 성장속도를 향상시켜 {100}면이 막에 평행하게 성장하도록 해야한다. 또한, 다이아몬드 박막의 최종적인 특성과 막 표면의 morphology는 박막과 기판간의 계면 상태와 박막의 성장에 따라 결정되므로 박막의 미세구조 분석을 통하여 다이아몬드 박막의 근본적인 성장양식을 규명하는 것이 요구된다.

본 연구에서는 마이크로웨이브법을 이용하여 고품위 다이아몬드 박막을 Si 기판 위에 증착하고, 그 때의 증착 변수 및 결과에 대하여 검토하였다. 또한, 증착된 다이아몬드 박막의 미세 구조를 분석하여 박막과 기판간의 계면상태와 박막 성장에 따른 막 표면의 형상을 조사하였으며 이를 바탕으로 다이아몬드 박막의 성장 양식을 제시하였다.

## 2. 실험방법

마이크로웨이브 화학기상 장치는 미국 ASTeX사의

HPMM을 사용하였다. 출력 1300 W로 일정하게 유지된 마이크로웨이브를 quartz window를 통하여 반응기내에 도입시켜 기판 위에서 플라즈마가 발생되도록 하였다. 반응 중의 기판 온도는 850°C로 일정하게 유지하였다. 플라즈마 발생시 기판의 온도는 플라즈마에 의해 변하는데 이때의 온도는 기판 윗부분의 window를 통하여 optical pyrometer(Minolya IR630)로 측정하였다. 반응기체는 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 sccm와 CH<sub>4</sub> 7 sccm로 일정하게 유지하였다. 반응기내의 전체 압력은 outlet쪽에 설치된 자동 압력 조절장치(MKS 253A)로 일정하게 유지하였다.

기판은 1.5×1.5 cm<sup>2</sup>의 n형 Si(100) wafer를 사용하였다. Si 기판은 30 μm 크기의 다이아몬드 분말을 acetone 용액에 넣어 ultrasonic cleaner로 30분간 전처리하였다. 전처리된 기판은 BOE(buffered oxide etchant) 용액에 10초간 담그고 deionized H<sub>2</sub>O로 세척한 후 dry N<sub>2</sub>로 말린 다음 반응기내에 장착하였다. 반응공정 순서는 다음과 같다. 먼저 mechanical pump를 이용하여 10<sup>-2</sup> torr까지 반응기내를 진공화시킨 후 CH<sub>4</sub> 기체를 주입하면서 기판의 온도를 올렸다. 기판의 온도가 800°C에 도달했을 때 H<sub>2</sub> 기체를 주입시켜 최종적으로 기판의 온도가 850°C에서 일정하게 유지되도록 조절하였다. 반응기내의 전체 압력을 40 torr로 맞춘 후 generator에서 마이크로웨이브를 발생시켜 기판 위에 플라즈마가 형성되도록 하였으며 각 반응조건에 따라 마이크로웨이브 tuner를 조절하여 플라즈마를 안정시켰다. 증착시간은 3시간으로 일정하게 유지시켰다.

박막의 표면과 단면은 주사전자현미경(Hitachi S-2400)을 이용하여 조사하였으며 다이아몬드 박막의 순수도는 Raman 분광기(SPEX 1404)로 결정하였다. 박막내 및 계면의 미세구조는 투과전자현미경(Hitachi H9000)의 형상으로 분석하였고 계면의 물질 종류는 SAED(selected area electron diffraction) pattern으로 결정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 고품위 다이아몬드 박막의 증착

마이크로웨이브법을 이용한 다이아몬드 박막의 증

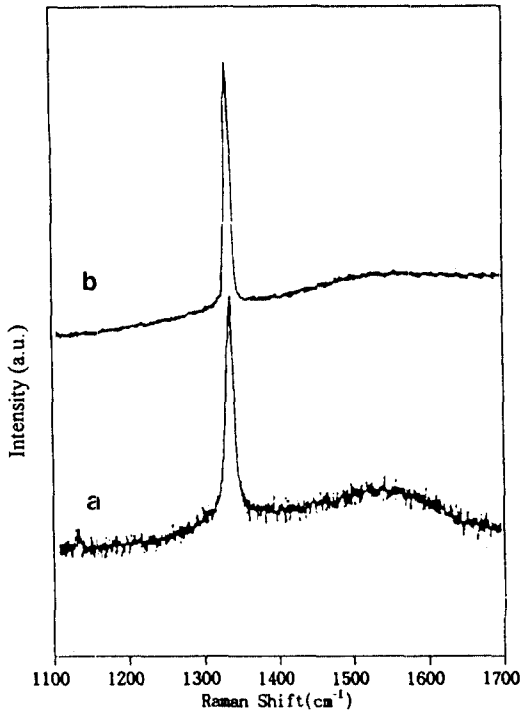


Fig. 1. Raman spectra of diamond thin film deposited under the total pressure of (a) 60 torr and (b) 225 torr.

착은 전체 압력이 수십 Torr에 이르는 범위에서 주로 연구되고 있다. 그러나 본 연구에서는, 다이아몬드의 생성에는 높은 활성화 에너지가 필요하다는 사실[1]과, {100}면의 생성이 고농도의 CH<sub>4</sub>에서 이루어진다는 사실[13]로부터 반응 기체들의 농도를 일정하게 한 후 반응기내의 전체 압력을 수백 Torr 범위까지 증가시켜 다이아몬드 박막을 증착하였다.

그림 1은 전체 압력이 60 torr, 225 torr일 때의 증착된 박막의 Raman spectra를 보여주고 있다. 그림 1에서 볼 수 있듯이 다이아몬드의 전형적인 peak(1332 cm<sup>-1</sup>)의 intensity(I<sub>D</sub>)와 nondiamond의 전형적인 peak(1500 cm<sup>-1</sup>)의 intensity(I<sub>N</sub>) 비(I<sub>D</sub>/I<sub>N</sub>)는 225 torr일 때 훨씬 향상됨을 알 수 있다. 이는 전체 압력이 증가함에 따라 다이아몬드의 순수도가 좋아짐을 의미하고 있다[15].

그림 2와 3은 전체압력 60 torr, 225 torr일 때의 다이아몬드 박막 표면과 단면의 주사전자현미경 사진들이다. 그림 2b에서 알 수 있듯이 전체 압력이 높을 경우(225 torr)에는 막 표면의 결정크기가 증가하며

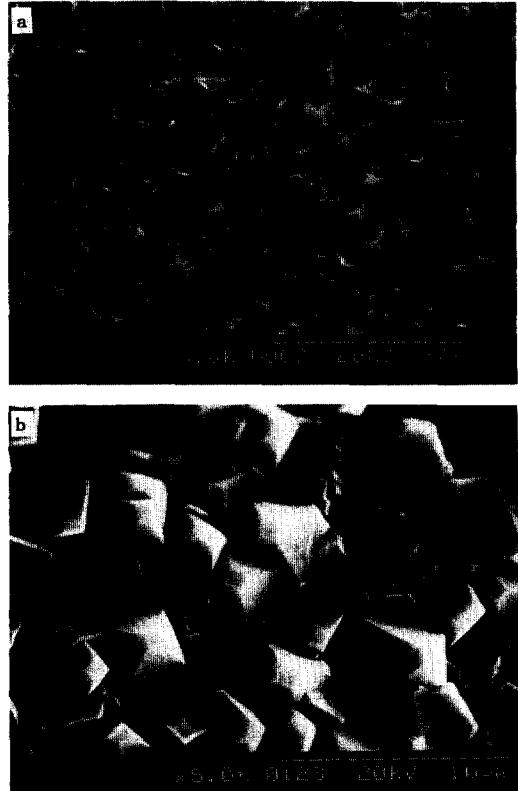


Fig. 2. SEM micrographs of thin film surfaces deposited under the total pressure of (a) 60 torr and (b) 225 torr.

cubic 형태의 {100}면이 뚜렷이 나타남을 알 수 있다. 또한, 높은 압력에서의 박막의 성장속도는 시간당 3 μm 정도(그림 3b)로 낮은 압력의 경우보다 빠름을 확인할 수 있었다.

반응기내의 기판온도는 전체 압력 40 torr에서 optical pyrometer의 측정온도가 약 930°C 이나 전체 압력이 증가함에 따라 상승하여 225 torr에서 약 1100°C 정도됨을 알 수 있었다. Optical pyrometer의 측정온도는 실제 측정치보다 약 50~70°C 정도 낮다고 볼 때 실제 기판의 표면온도는 전체 압력 100 torr 이상에서 약 1,100°C 이상 된다고 생각된다. 이 결과로부터 전체 압력이 증가함에 따른 박막 표면의 morphology의 변화는 막 표면 온도의 변화에 기인한 것으로 생각된다.

이와 같이 전체 압력을 225 torr까지 증가시킴에 따라 막 표면에 {100}면이 우세한 순수한 다이아몬드 박막을 고속으로 성장시킬 수 있었으며 따라서 높은

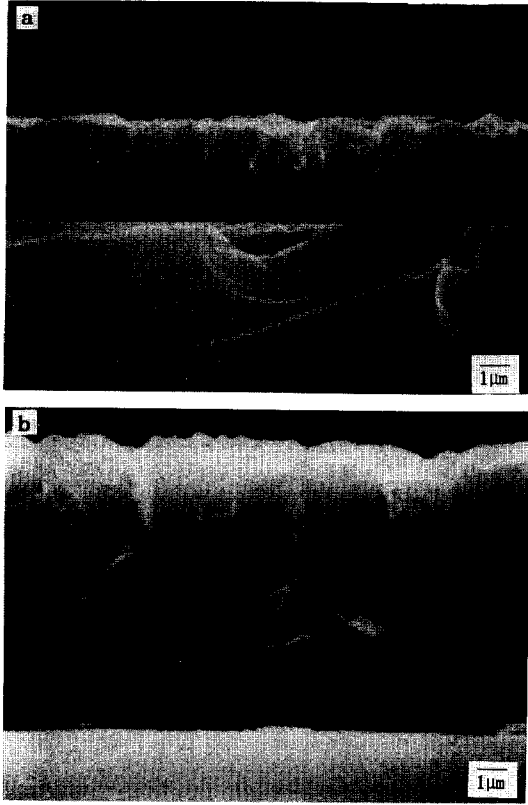


Fig. 3. Cross sectional SEM micrographs of thin film deposited under the total pressure of (a) 60 torr and (b) 225 torr.

전체 압력의 조건에서 고부가가치 소자를 위한 고품위 다이아몬드 박막을 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

### 3.2. 다이아몬드 박막의 성장 양식

다이아몬드 박막의 성장 양식을 규명하기 위하여는 박막과 기판간의 계면 및 박막의 단면을 조사하여야 한다. 그림 4a는 전체압력 60 torr일 때 박막과 기판의 경계면 부위의 단면 투과전자현미경 사진이다. 그림 으로부터 박막과 기판사이에는 뚜렷한 경계층이 있음을 알 수 있다. 경계면층의 미세구조를 고분해능 투과전자현미경으로 조사한 결과(그림 4b), Si(111)면을 나타내는 3.13 Å의 d-spacing과 다이아몬드(111)면을 나타내는 2.09 Å의 d-spacing은 서로 직접적으로 접촉되어 있지 않고 격자배향이 잘 보이지않는 수십 Å의 중간층을 사이에 두고 있음을 알 수 있었다. 중간층이 어떤 물질로 구성되어 있는지를 알아보기 위하여 SAED 분석을 하였다(그림 4c). 그림 4c는 d-spacing이 2.51 Å, 1.54 Å를 나타내는 회절 spot들을 볼 수 있는데 이것은 α-SiC(Moissanite-6H) (102)면과 (110)면에 해당하는 d-spacing이다. 따라서 다이아몬드 박막과 Si 기판간의 중간층은 α-SiC임을 알 수 있다.

그림 5는 높은 전체 압력의 경우에 박막의 중간부분까지 ion-milling한 plane-view 투과전자현미경 사진이다. 이로부터 박막내에는 stacking fault, twin 등과 같은 수많은 imperfection들이 존재함을 알 수 있다. 주사전자현미경으로부터 225 torr(그림 2b)의 다이아몬드 박막 표면은 비교적 발달한 {100}면들로 구성되어 있음을 보았다. 하지만 투과전자현미경으로 확인한 결과 박막의 중간부분내에서는 결정들이 무방향성을 보여준다. 이것은 높은 전체 압력의 조건에



Fig. 4. (a) Cross-sectional TEM micrograph of the film at 60 torr, (b) Corresponding high resolution TEM micrograph, (c) Corresponding SAED pattern.

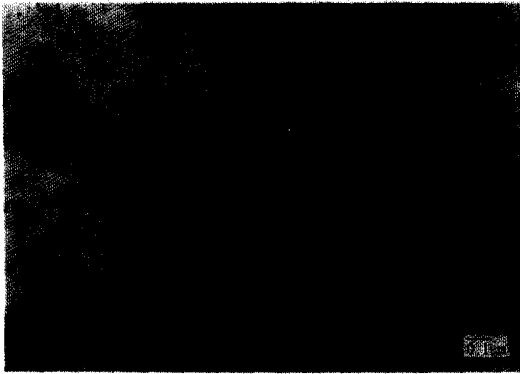


Fig. 5. Plane-view TEM micrograph for the middle area of the film at 225 torr.

서는 박막내에 여러 면방향의 결정들이 존재하나 박막이 점점 성장함에 따라 막 표면의 morphology가 {100} 면이 우세해짐을 나타낸다. 따라서 본 연구에서는 다이아몬드 박막의 성장이 van der Drift[16] 이론에 따라 빠른 성장속도를 갖는 면이 최종적으로 막의 표면에 남게 되는 evolutionary selection rule을 따르는 것으로 이해되었다.

### 3. 결 론

다이아몬드 박막의 순수도는 전체 압력이 높은 경우에 향상되었으며 막 표면도 고품위 다이아몬드 박막에 적합한 {100} morphology로 변화하였다. 낮은 전체 압력(60 torr)의 경우, 다이아몬드 박막과 기판간의 계면에 존재하는 중간층은 α-SiC임을 알 수 있었다. 또한, 높은 전체 압력의 경우 박막내와 막 표면부분의 형상으로부터 박막의 성장은 evolutionary se-

lection rule을 따르는 것으로 추론할 수 있었다.

### 참고문헌

1. G. Davies, *The properties of Diamond* (Academic Press, London, 1979), Chap. 5.
2. H. Shiomi, Y. Nishibayashi and N. Fujimori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2153 (1989).
3. K. Shenai, R. S. Scott and B. J. Baliga, *IEEE Trans. Electron Devices*, **36**, 1811 (1989).
4. R. R. Nimmagadda, A. Joshi and W. L. Hsu, *J. Mater. Res.* **5**, 2445 (1990).
5. B. Sunm, X. Zhang and Z. Lin, *Phys. Rev.* **B47**, 9816 (1993).
6. A. Sawabe and T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 146 (1985).
7. N. Fujimori, T. Imai and A. Doi, *Vacuum* **6**, 99 (1986).
8. M. Yoshikawa, H. Ishida, A. Ishitani, T. Murakami, S. Koizumi and T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 428 (1990).
9. B. R. Stoner and J. T. Glass, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 698 (1992).
10. K. E. Spear, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 171 (1989).
11. B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov and B. V. Derjaguin, *J. Cryst. Growth*, **52**, 219 (1981).
12. J. C. Angus and C. C. Hayman, *Science* **241**, 913 (1988).
13. K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate and T. Horiuchi, *Phys. Rev.* **B38**, 4067 (1988).
14. R. Messier, *J. Vac. Sci. Technol.* **A4**, 490 (1986).
15. S. H. Kim, Y. S. Park, and J-W. Lee, submitted in *Thin Solid Film* (1994).
16. A. van der Drift, *Philips Res. Rep.* **22**, 267 (1967).