

마이크로웨이브 화학증착법에 의한 다이아몬드 박막의 미세구조와 미세결함

이세현 · 이유기 · 박종완

한양대학교 금속공학과

Microstructure and Microdefects of Diamond Thin Films Deposited by MPECVD

Sei-Hyun Lee, You-Kee Lee and Jong-Wan Park

Department of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

초 록 MPECVD법을 이용하여 다이아몬드 박막을 p형 Si(100) 기판위에 증착하였다. 증착하기에 앞서, 핵생성 밀도를 향상시키기 위하여 40~60 μ m크기의 다이아몬드 분말을 사용하여 6분간 초음파 진처리를 행하였다. 이런 진처리 과정 후, 다이아몬드 박막을 900°C, 40Torr, 1000W microwave power에서 CH₄와 H₂를 사용하여 증착하였다. 이렇게 형성된 다이아몬드 박막의 순수도는 Raman spectroscopy로 측정하였으며 박막의 표면은 SEM으로, 그리고 미세구조와 미세결함은 TEM으로 조사하였다. 반응기체 중 CH₄의 농도가 증가함에 따라 다이아몬드의 정형적인 Raman peak와 더불어 다이아몬드가 아닌 제 2상의 peak가 증가하였다. SEM에 의한 박막의 표면은 CH₄가 증가함에 따라 박막의 표면이 뚜렷한 결정형상에서 cauliflower형태로 변화하였다. 다이아몬드 박막의 결함밀도는 CH₄ 농도가 증가함에 따라 증가하였으며 결함 중 대부분은 {111}twin이었다. 그리고 MTP(Multiply Twinned Particle)는 5개의 (111)면으로 형성된 결정으로, 5개의 (111)면은 각각에 대해서 Twin되어 있으며 five-fold symmetry를 나타내었다. 계면에서는 다이아몬드내의 결함들이 핵생성 site를 함유한 작은 지역에서부터 V형태로 퍼져 나갔다.

Abstract Diamond thin films were deposited on p-type (100) Si wafers using MPECVD. Prior to deposition, ultrasonic striking was done to improve density of nucleation sites with diamond powder of 40~60 μ m size. Then diamond thin films were deposited at 900°C, 40Torr and 1000W microwave power using CH₄ and H₂ gases. The purity, the morphology and the microstructure and microdefects of diamond thin films were characterized by Raman spectroscopy, SEM and TEM, respectively. In Raman spectroscopy the peaks of non-diamond phase increased as CH₄ concentration increased. In SEM, the morphology of diamond thin films varied from crystalline to cauliflower as CH₄ concentration increased. As CH₄ concentration increased, the density of defects increased, with most defects being {111} twin. MTP_s were formed with five (111) planes. As these (111) Planes were twinned, MTP_s represented five-fold symmetry. In the interfaces, defects in diamond thin films fanned out from small regions implying nucleation sites.

1. 서 론

다이아몬드는 현존하는 물질 중 가장 높은 경도를 가지며 높은 내마모성, 낮은 마찰계수, 낮은 열팽창계수 등의 뛰어난 기계적 성질로 인하여 절삭공구나 내마모 재료의 코팅막 등으로의 응용과 뛰어난 음향전도성을 이용한

음향분야, 광범위 광투과성을 이용한 센서, 그리고 높은 열전도성을 이용한 초고속 소자 및 기판으로의 이용 등이 기대되고 있다^{1~3)}.

1980년대의 기상법에 의한 다이아몬드 합성의 성공으로 대면적의 다이아몬드와 원하는 두께의 균일한 다이아몬드 박막을 얻게됨에 따라 다이아몬드를 보다 광범위하게 사용할

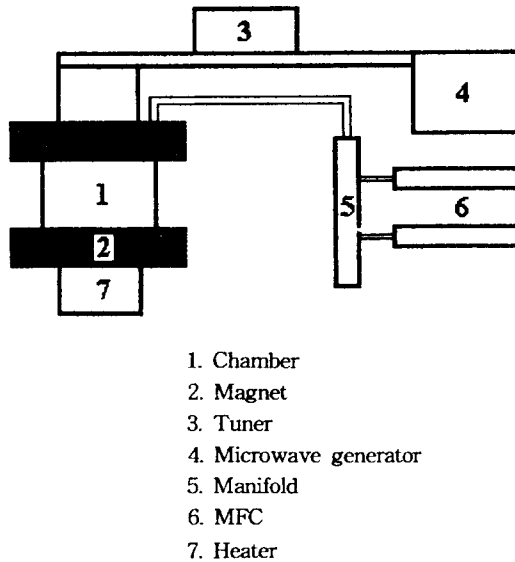


Fig. 1. Schematic diagram of microwave plasma enhanced CVD system

수 있게 되었다^{4~6)}. 그 중 획기적인 사실은 현재에는 적용하기 힘든 반도체 소자 분야에도 응용할 수 있다는 가능성을 보였다는 것이다. 이러한 다이아몬드 박막의 반도체 소자로의 응용에 있어서 우선적으로 요구되고 있는 것은 핵 생성 밀도 향상을 통한 epitaxial막의 성장과 결함이 없는 박막의 형성이다. 따라서 핵 생성밀도를 향상시키기 위한 전처리 조건 변화와 이렇게 형성된 다이아몬드 박막의 미세구조와 미세결함의 연구가 활발히 이루어지고 있다.

다이아몬드의 기상 합성법으로는 hot filament CVD법⁴⁾, microwave plasma enhanced CVD법⁶⁾, rf plasma CVD법⁷⁾, plasma jet CVD법⁸⁾ 등 여러방법이 있으며, 본 실험에서는 MPECVD(microwave plasma enhanced chemical vapor deposition)법을 이용하였다. MPECVD법에 의한 다이아몬드 박막은 탄소의 여러가지 형태, 즉 다이아몬드와 흑연의 핵 생성과 성장사이에서 이루어진다⁹⁾. 그러나 다이아몬드와 흑연의 형성기구는 정확히 알려져 있지 않으며 따라서 재현성 있는 고품위의 다이아몬드 박막을 얻기 위해서는 증착 조건과 박막 구조와의 관계를 이해하는 것이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 다이아몬드 분말로

Table 1. Interplanar spacings of diamond thin films synthesized at 1% CH₄ concentration

hkl	Observed d(Å)	Reported d(Å)	Remark
111	2.060	2.060	$d = \frac{\lambda L}{R}$
220	1.2612	1.261	
311	1.0748	1.0754	

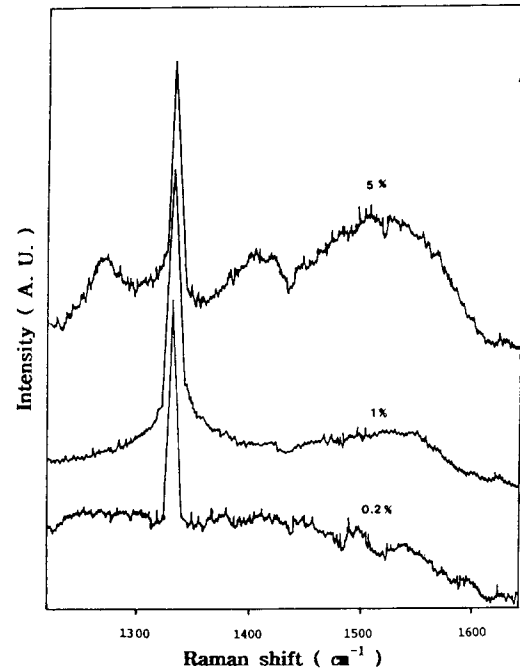


Fig. 2. Raman spectra of diamond thin films deposited with CH₄ concentrations

초음파 전처리한 후 증착한 다이아몬드 박막의 미세결함과 미세구조를 Raman spectroscopy, 주사전자현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM)을 통하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

실험장치로는 MPECVD(1.5kW, PDS 17 systme, ASTeX)를 사용하였다. 장치 개략도는 Fig. 1에 나타나 있다. 마이크로웨이브(2.45GHz)는 guide line을 통해서 chamber로 유입되었고 기판의 온도는 흑연 지지대 후면에 위치한 K-Type열전대를 사용하여 측정하였으며 가열방식은 graphite susceptor를 이용한 유도가열방식을 택하였다. Chamber는 냉각수를 이용하여 cold wall상태를 유지시켰다.

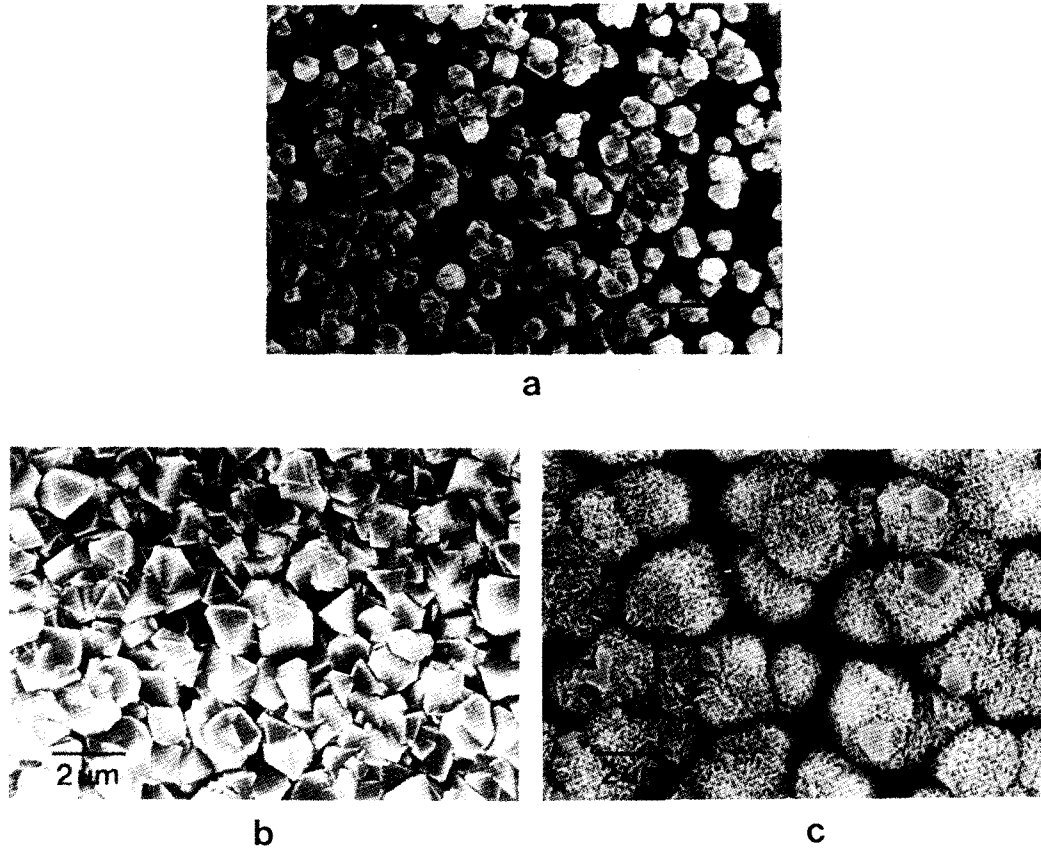


Fig. 3. SEM micrographs of diamond thin films deposited at (a) 0.2%, (b) 1% and (c) 5% CH_4 concentration

전처리는 600W, 33kHz의 초음파를 사용하였으며 40~60 μm 의 다이아몬드 분말로 6분간 striking처리 후 에탄올로 세척하고 질소 가스로 건조시켰다. 반응가스로는 CH_4 와 H_2 gas를 사용하였고 각 기체는 MFC를 통과하여 manifold에서 혼합된 후 chamber로 주입되었다. 기판은 4inch p-type (100) Si wafer를 사용하였다.

CH_4 농도에 따라 증착된 다이아몬드 박막의 morphology를 관찰, 비교하기 위하여 SEM (Scanning Electron Microscope : JEOL 35CF)을 사용하였으며, 증착된 다이아몬드의 순도를 관찰하기 위하여 488nm파장의 Ar laser를 입사빔으로 사용하는 Micro Raman spectroscopy(Jobin Yvon : U1000 and Reinsho)를 사용하였고 TEM의 diffraction pattern을 통하여 얻은 결과와 비교하였다. 또한 증착된 박막의 내부 구조와 다이아몬드 자체의 quali-

ty 즉, 결함의 함유 정도나 결정의 형태 등을 관찰하기 위하여 LaB_6 의 filament와 가속 전압으로 200kV($\lambda = 0.00251\text{nm}$)를 사용한 TEM(Transmission Electron Microscope, JEOL JEM 2000EX- II)을 사용하였다.

1200-grit 연마지를 가지고 100 μm 두께까지 연마(polishing)한 후 30, 15, 5 μm SiC lapping paper로 70 μm 까지 다시 연마하였다. 이렇게 연마된 시편을 2 μm 다이아몬드 paste로 dimpling과정을 거친 후 이온 밀러(ion-miller)에서 최종 thinning하였다. Dimpling과정을 거친 시편의 두께는 약 20~30 μm 이고, ion-milling 시 perforation이 발생할 때 thinning을 끝냈다. 사용한 dimpler는 Gatan : Precision Dimple Grinder 656/3이며 ion-miller는 Gatan : DuoMill 600DIF로 voltage 4~5kV, current 1.0mA, sputtering angle 11°, ion beam으로는 Ar를 사용하였다.

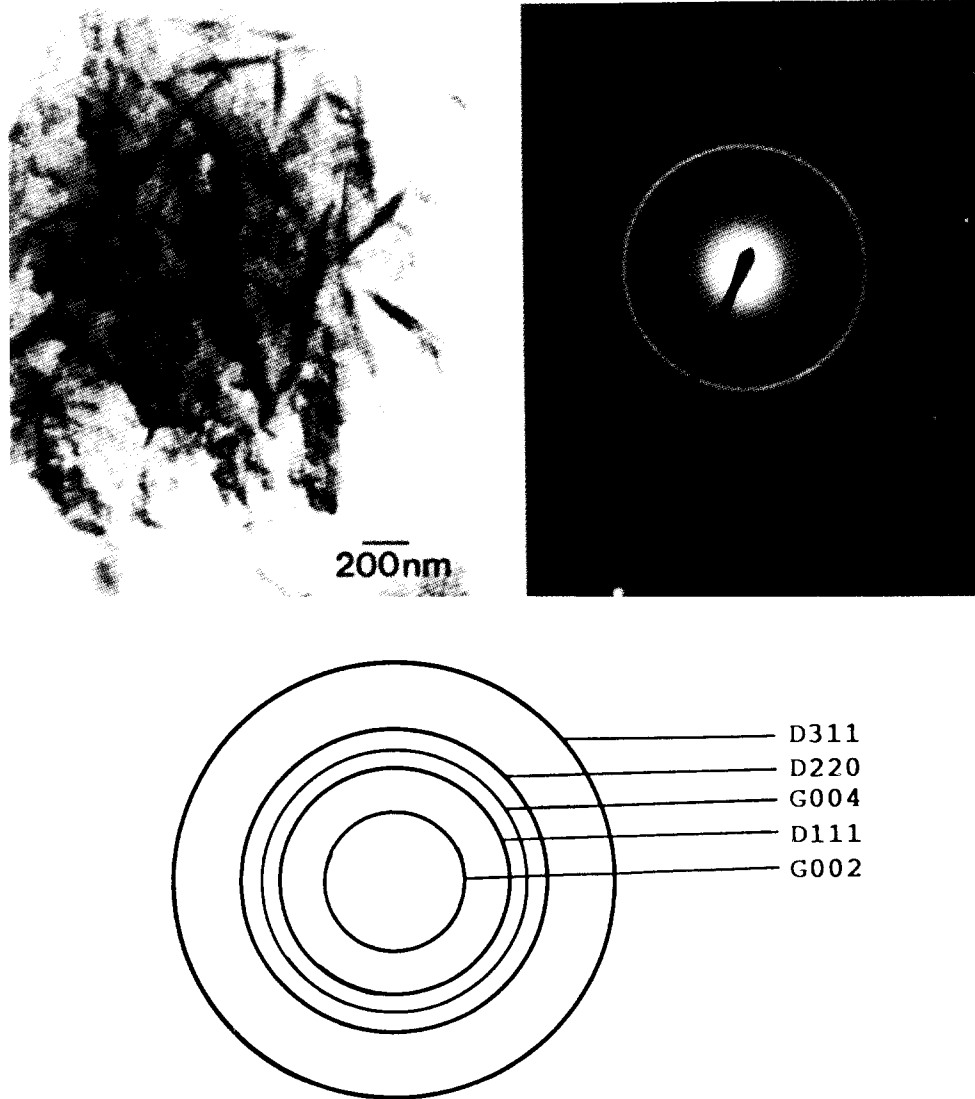


Fig. 4. TEM micrograph and diffraction pattern of diamond thin film deposited at 5% CH₄ concentration.

3. 실험결과 및 고찰

MPECVD를 이용하여 얻은 박막의 다이아몬드 여부를 TEM으로 확인하였다. 시편의 TEM사진으로부터 얻어진 회절환을 통해 면간 거리를 측정하여 ASTM의 천연 다이아몬드 면간 거리와 비교하였다. 그 결과를 Table 1에 나타내었으며 MPECVD로 얻은 다이아몬드 박막이 천연 다이아몬드와 잘 일치함을 알 수 있었다.

Fig. 2는 CH₄농도를 변화시켜 얻은 다이아몬드 박막의 Raman spectra를 보여주고 있다.

Fig. 2에서 0.2%와 1%의 CH₄농도에서는 1333cm⁻¹에서 다이아몬드의 전형적인 peak만이 나타나는 반면에 5%의 CH₄농도에서는 다이아몬드 peak 외에 1550cm⁻¹ 근처에서 broad한 비다이아몬드의 peak도 함께 나타나는 것을 볼 수 있다.

Fig. 3은 CH₄농도를 변화시켜 얻은 다이아몬드 박막 표면의 SEM사진들이다. 0.2%와 1%의 낮은 CH₄농도에서는 다이아몬드 박막 표면이 잘 발달된 {100}과 {111}결정면들을 가진 입자들로 구성되어 있으며 CH₄농도가 5%로 증가함에 따라 결정면들의 구별이 힘든

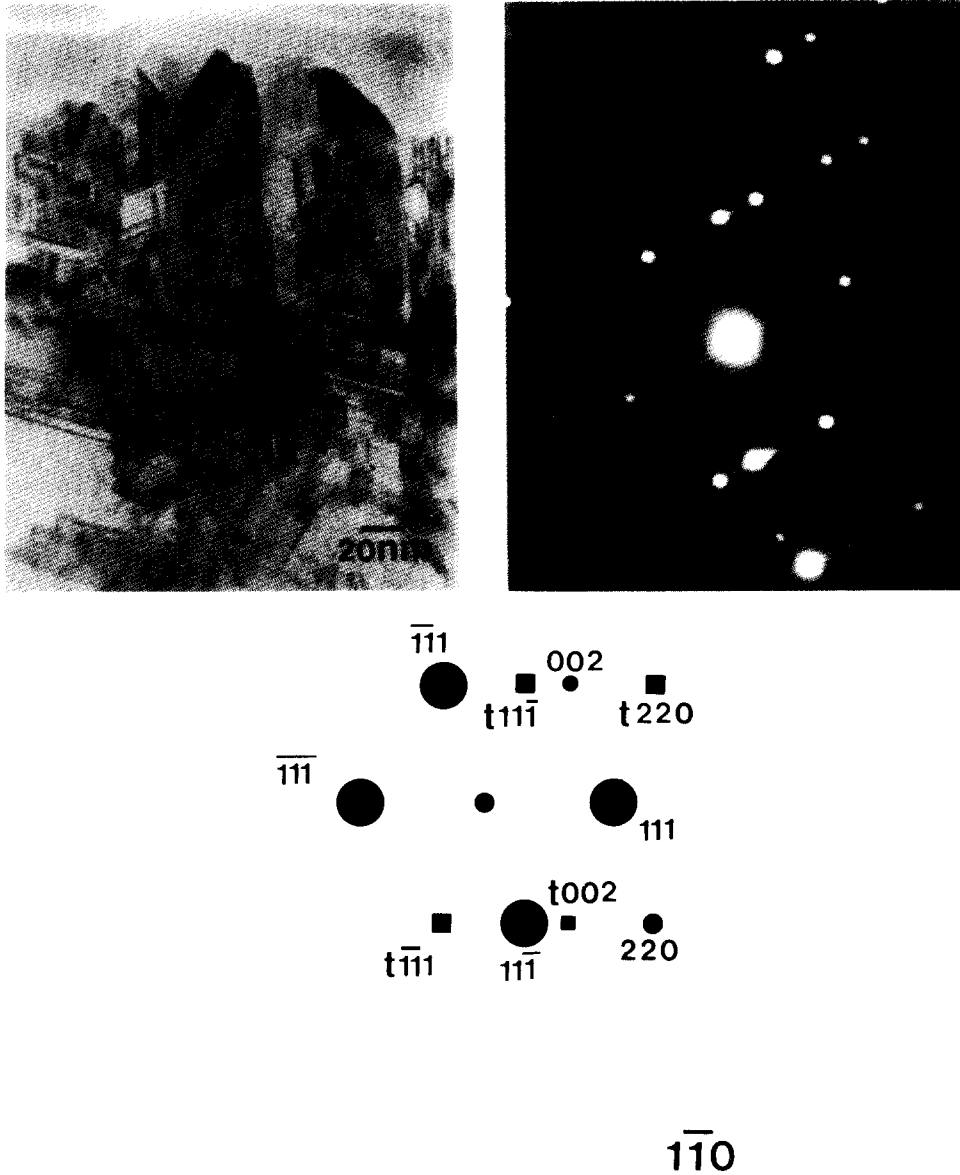


Fig. 5. TEM micrograph and diffraction pattern of diamond thin film deposited at 1% CH₄ concentration.

증착물들이 얻어진 것을 볼 수 있다. 이러한 결정면을 구별할 수 없는 형태의 증착물들은 더이상 다이아몬드가 아니며 Raman spectra와 비교해 볼 때 0.2%와 1%의 CH₄농도에서는 순수한 다이아몬드가 증착된 반면 5%의 CH₄농도에서는 다이아몬드 외에 비다이아몬드상이 함께 증착된 것을 쉽게 알 수 있었다.

Fig. 4는 5%의 CH₄농도에서 증착된 다이아몬드 박막의 TEM결과를 보여주고 있다. 회절도형에서 다이아몬드 회절환과 함께 흑연의

{002}, {004}회절환이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상으로 Raman spectra와 SEM사진과 비교해 볼 때 5% CH₄농도에서 성장한 다이아몬드 박막에 형성된 비다이아몬드상이 흑연임을 알 수 있었다. 이것은 CH₄농도가 5%로 증가함에 따라 플라즈마의 C종의 과포화로 인하여 다이아몬드와 흑연의 두 상 모두 핵생성밀도와 성장 속도가 증가하여, 이 중 흑연이 수소 원자에 의해 완전히 etching 되기 전에 다이아몬드 matrix 사이에 들어가



Fig. 6. TEM micrograph of twin boundary formed V shape.

더 이상 수소 원자와 접촉하지 않아 흑연이 성장한 것으로 생각되어진다.

MPECVD로 형성된 다이아몬드 박막 내의 미세 결함을 TEM을 이용하여 조사하였다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 다이아몬드 결정 내에는 수 많은 결함이 존재한다. 회절 도형을 통해서 조사한 결과, 이러한 결함은 twin이었으며 회절도형에서 다이아몬드의 정기적인 회

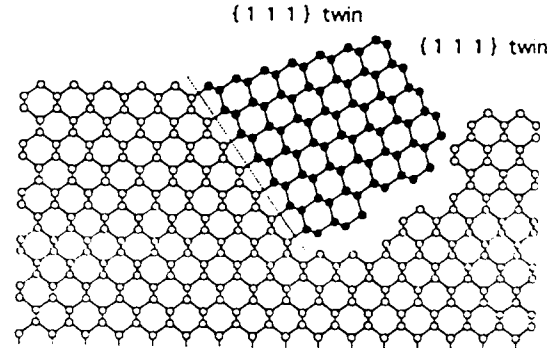
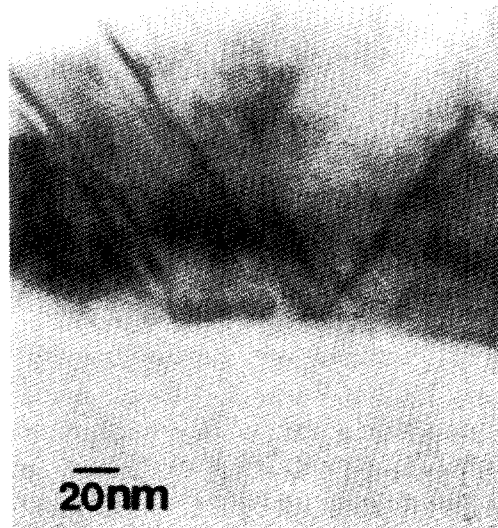


Fig. 7. Schematic diagram of growth at re-entrant site.

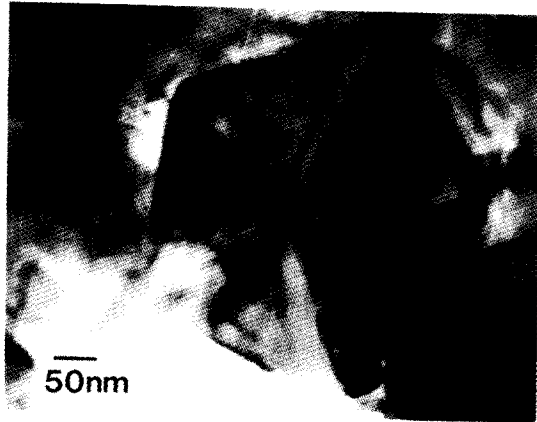


a



b

Fig. 8. Cross-sectional TEM micrographs of diamond thin films deposited at (a) 0.2% and (b) 1% CH_4 concentration



a



b

Fig. 9. TEM micrographs of MTP with (a) small size and (b) large size

질 spot사이에 나타난 twin spot으로부터 twinning이 (111)과 (111)의 두개의 면위에서 일어났다는 것을 알 수 있었으며 이러한 twin spot들은 다이아몬드 spot들로부터 $\langle 111 \rangle$ 과 $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ 방향을 따라서 1/3만큼 떨어진 곳에 위치하였다¹⁰⁾.

Fig. 6은 V형태를 띠는 두개의 {111}면으로 이루어진 twin boundary를 보여주고 있다. 사잇각은 70.5° 로 두개의 {111}면 사이의 각도와 잘 일치하고 있다. 다이아몬드 박막 내에 많이 나타나는 이러한 V형태는 국부적인 성장 방향을 나타낸다. CVD다이아몬드 합성시 free surface에 접촉된 C원자는 수소 원자에 의해 etching되므로 C원자는 보다 안정한 re-entrant angle site에 위치하게 된다. 여기서

형성되는 새로운 면은 빠르게 step site를 형성하게 되고 따라서 re-entrant site에서부터 면들이 성장해 가는데 이러한 현상을 Fig. 7에 나타내었으며, 한 곳에서 5개의 twin boundary가 만나는 곳이 가장 선호되는 핵 생성 site가 되리라 생각된다. 다이아몬드 박막에서 흔히 나타나는 five-fold symmetry를 갖는 MTP의 성장은 여기서 기인된 것이라 생각된다.

Fig. 8은 각각 CH_4 농도 0.2%와 1%에서 증착된 박막의 cross-sectional TEM사진이다. 여기에서 우선 알 수 있는 것은 다이아몬드가 columnar type으로 성장했다는 사실이다. 또한 명암의 차이로 보이는 것이 박막내 존재하는 결함들로서 결정립의 single nucleation site가 되는 표면의 작은 지역에서부터 V형태로 외부로 퍼져나가고 있음을 보여주고 있다. 이것은 표면에서 핵 생성 site가 re-entrant site로 이 곳에서부터 결정이 성장한다는 사실과 박막내 존재하는 결함들이 핵 생성시에 형성된 것이라는 사실과 일치함을 보여주고 있다. 각각의 사진에서 보이는 결함들의 density를 살펴보면 0.2% CH_4 농도에서 형성된 박막에서보다 1% CH_4 농도에서 형성된 박막에서 defect density는 현저히 높았다. 이는 아마도 고농도의 CH_4 의 경우 낮은 CH_4 농도에서 증착될 때보다 높은 증착속도에 기인하여 박막내의 결함이 증가하였다고 본다.

Fig. 9는 five-fold symmetry를 가지는 MTP를 나타내며 다섯 개 {111} twin에 의해서 다섯 부분의 영역으로 구성되어 각각에 대해 twin된 상태를 나타내고 있다. MTP를 구성하는 이런 다섯개의 부분들은 352.5° 의 영역을 채우며 따라서 7.5° 의 misfit angle이 발생하게 된다.

Fig. 9(a)의 경우에는 결정의 크기가 작아서 각각의 twin boundary에서 탄성 변형으로 수용된 경우이며 Fig. 9(b)의 경우에는 결정이 성장함에 따라 탄성 변형으로 수용할 수 없어 한 쪽의 twin boundary에 우선적으로 수용된 결과로 다른 twin boundary보다 약 5° misfit angle을 수용하였다. 이론치의 7.5° 와 차이가 나는 이유는 각 영역 내에 존재하는 defects와 탄성 변형에 의해서 수용된 것과의 차이에 기인한다고 생각된다.

4. 결 론

40~60 μ m크기의 다이아몬드 분말을 사용하여 전처리 과정을 행한 Si기판위에 MPECVD 법으로 기판온도 900°C, 전체압력 40Torr, microwave power 1000W에서 6시간 증착시킨 다이아몬드 박막의 미세구조와 미세결함에 대한 결론은 다음과 같다.

1) CH₄농도가 증가함에 따라 박막의 순수도는 감소하였으며 박막 표면의 morphology는 결정면이 뚜렷한 crystalline에서 결정면을 확인할 수 없는 cauliflower형태로 바뀌었다.

2) 5%고농도 CH₄하에서 증착시킨 다이아몬드 박막에는 비다이아몬드 성분이 함께 증착되는데 이러한 비다이아몬드 성분의 대부분은 graphite이었다.

3) CH₄농도가 증가함에 따라 defect density는 증가하였고 핵 생성 site를 포함한 작은 지역에서부터 외부로 V형태로 퍼져 나갔으며 이러한 결함들은 {111} twin이었다.

참 고 문 헌

1. 奥住文徳, 日本材料科學, **28**(3) 151(1991)
2. T. Ikeda, S. Motonishi, T. Satou, S.

- Kameoka, T. Yokomaku and K. Ozaki, 神戸製鋼技寶, **42** 57 (1992)
3. R.F. Davis, Diamond Films and Coatings, pp. 14, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A (1993)
4. S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka, J. Mat. Sci., **17** 3106 (1982)
5. B.V. Spitsyn, L.L. Bouiliv and B.V. Derjaguin, J. Cryst. Growth, **52** 219 (1981)
6. M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka, J. Cryst. Growth, **62** 642 (1983)
7. S. Matsumoto, J. Mater. Sci. Lett, **4** 600 (1985)
8. K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada and N. Koshino, Appl. Phys. Lett., **52** 6 (1988)
9. W. Zhu, C.A. Randall, A.R. Badzian and R. Messier, J. Vac. Sci. Technol. A **7**(3) 31 (1989)
10. P. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashly and M.J. Whelan, Electron Microscopy of Thin Crystals, pp. 141, Robert E. Krieger, New York (1977).