

헬리콘 플라즈마 CVD에 의한 다이아몬드 박막의 특성

논문
12-7-5

Characteristics of Diamond Thin Films Fabricated by Helicon Plasma CVD

현준원*, 노승정*

(J. W. Hyun*, S. J. Noh*)

Abstract

Diamond films were prepared on Si (100) substrates by helicon plasma with methane-hydrogen gas mixture. Nucleation and surface morphology with various scratch times were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and atomic force microscopy (AFM). In contrast to the previous results showing the increased nucleation density of diamond by scratch test, the long-time scratching impeded the growth of thin film, which might result from the continuous damage at a fixed region. According to the results by the XPS analysis, carbon atoms were oversaturated on the surface, SiC was then formed, and finally diamond particles were deposited on it. The diamond particles deposited by this system were very small and rough, suggesting that the carbon atoms were joined without enough energy.

Key Words(중요용어) : Helicon plasma(헬리콘 플라즈마), Diamond thin film(다이아몬드박막), Scratch test(흠집 테스트)

1. 서 론

다이아몬드는 지상에서 존재하는 물질 중 최고의 경도, 고유의 투명성과 굴절율, 높은 열전도도 및 뛰어난 내마모성으로 인해 정밀기계공구 분야에서 큰 역할을 담당하였다. 1960년대 들어 많은 연구자들은 저압하에서 CVD법에 의해 탄화수소 가스를 분해한 박막형태로 다이아몬드를 합성할 수 있게 됨에 따라 그 가능성을 더욱 주목받게 되었다¹⁾. 1980년대부터 과포화 원자상 수소 농도를 얻을 수 있는 여러 가지 방법들이 제안되어 일본의 무기재료 연구소에서는 2000℃의 열 필라멘트로 혼합가스를 활성화시켜 다이아몬드를 합성할 수 있었고, 더 나아가 반응가스의 플라즈마를 마이크로 웨이브(microwave)로 형성시켜 다이아몬드 박막을 얻을 수 있었다^{2, 3)} 이 두가지

방법은 그동안 다이아몬드 합성 방법에서의 주를 이루어 왔다. 특히 반도체 재료로서 우수한 물성값을 - 큰 에너지 갭, 높은 열 전도도 및 고온에서도 사용할 수 있는 장점들을 - 갖고 있어 미래 반도체 산업에 응용될 수 있는 재료로 기대되고 있다⁴⁾.

다이아몬드 박막을 증착하기 위해 많은 화학기상 증착법이 이용되고 있다. 본 연구에서 사용된 헬리콘 플라즈마 CVD 시스템은 유도결합형 r.f. 플라즈마에 공명자기장을 걸어주어 플라즈마의 강도를 높여 전자농도를 크게 할 수 있다는 장점을 갖고 있으나 박막 성장 속도가 매우 낮아 시스템의 장시간 가동으로 인해 구성 부품 각각에 과부하가 걸릴 가능성이 있다. 고밀도 플라즈마를 쉽게 생성할 수 있는 헬리콘 플라즈마는 RFI(radio frequency inductive)와 TCP(Transformer coupled plasma) 등과 결합되어 사용되는데 아직까지 헬리콘에 대한 정확한 이론적 규범은 이루어지지 않았으나 고밀도 플라즈마 생성(10^{13} cm^{-3} 이상), 낮은 자기장, r.f. 안테나의 길이와 진동수에 따라 전자에너지를 조절할 수 있다는 장점이 있다^{5, 6)}.

지금까지 다이아몬드 박막 제조 분야에서 헬리콘 플라즈마 시스템이 사용된 경우는 매우 드물었으나 본 연구에서는 위에서 열거한 헬리콘 플라즈마의 장

* : 단국대학교 응용물리학과
(서울특별시 용산구 한남동 산8, Fax : 02-795-9726)

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단 학술조성비에 의하여 지원되었음.

1999년 5월 3일 접수, 1999년 7월 5일 심사완료

점을 이용하여 다이아몬드를 증착하고, 기판 표면 전 처리를 통해 막특성에 대해 조사하였다.

2. 실험방법

다이아몬드 박막의 합성을 위해 사용된 헬리콘 플라즈마 CVD장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다.

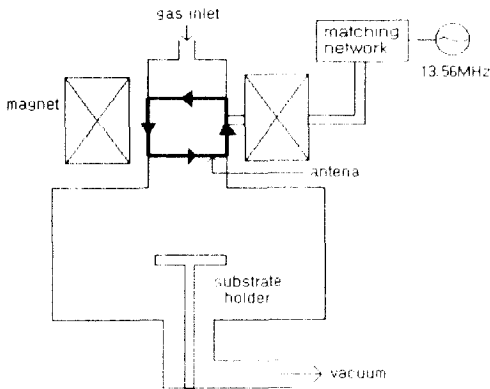


그림 1. 헬리콘 플라즈마 CVD 시스템의 개략도
Fig. 1. Schematic diagram of helicon plasma CVD.

r.f.의 전원용량과 주파수는 각각 1kW, 13.56MHz이다. 플라즈마 반응챔버는 직경 74mm, 길이 760mm의 석영관을 사용하였으며, 기판 홀더는 기판위치의 높낮이 변화를 줄 수 있도록 제작하였다. H₂와 CH₄를 반응기체로 사용하여 가스유량조절계(mass flow controller)로 그 유량을 조절하였다. 기판으로는 Si p-type (100) 웨이퍼를 사용하였다. 다이아몬드 핵 생성 밀도를 증가시키기 위해 6 μ m의 다이아몬드 분말을 사용하여 사전 전처리 작업을 하였다. 기판 내의 산화막 제거를 위해 HF에 15초간 산세한 후 D.I.water를 가지고 15분 동안 초음파 세척 후 건조하였다. 실험조건은 r.f. 출력 850W, 반응관의 압력은 0.3torr였고 기판은 급속가열 고온히터에 의해 가열되었다. 메탄의 유량은 수소유량 147sccm에 대해 2%를 유지하였다. 상세한 실험조건을 표 1에 나타내었다. 성장된 박막의 표면현상 변화와 결정구조의 특성을 관찰하기 위해 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)와 AFM(atomic force microscopy)를 사용하였다. XPS는 PHI 5700

system을 사용하였다. X-ray source는 dual Mg K α 를 사용하였고, 광전자의 에너지를 분석하기 위한 반구형 에너지 분석기의 pass energy는 23.5 eV였다. Core-level의 에너지는 페르미 준위(Fermi level)를 기준 삼아 보정하였다. 정량분석은 PHI사의 PC-ACCESS Multitechnique V6.0E를 이용하여 C, O Si의 core-level 스펙트럼의 면적을 계산함으로써 구하였다. 박막의 표면 형상은 Park Scientific 사의 AFM을 사용하여 측정하였다.

표 1. 다이아몬드 박막 증착 조건
Table 1. Diamond film deposition conditions.

r.f power (W)	850
Total pressure (torr)	0.3
Reaction time (h)	36
Magnetic field (G)	300
Total flow rate (sccm)	150
CH ₄ concentration (vol %)	2

3. 결과 및 고찰

XPS 분석은 microcrystalline 다이아몬드 박막의 특성을 이해하는데 사용된다. Shirley 등은 다이아몬드, 흑연 및 glassy carbon 등의 XPS 스펙트럼에 대해 보고하였다⁹⁾. 그림 2는 수소에 대해 2% 메탄농도와 850 $^{\circ}$ C에서 성장된 시료들의 C 1s XPS 스펙트럼을 보여준다. 스펙트럼 (a)와 (b)는 각각 6 μ m의 다이아몬드 분말로 각각 5분과 25분동안 스크래칭한 시료를, 스펙트럼 (c)는 스크래칭 시키지 않은 시료를 나타낸다. 스펙트럼 (a)의 경우 283.3 eV (I)에서 피크가 관찰되는데 이는 283.4eV의 SiC피크에 거의 근접하고 있다. Belton 등은 XPS 분석을 통해 산화막이 탄소와 반응하여 SiC를 형성하고 그 위에 다이아몬드 입자들이 생성된다고 보고하였다¹⁰⁾¹¹⁾. 증착된 다이아몬드 표면에서 산소농도는 15.6 atm.%이며, 285.15 eV (II)에서 homonuclear 결합(C-C)으로 C 1s 피크가 관찰되었고, 이 피크는 흑연(284.4eV) 보다는 다이아몬드 피크(285.3eV)에 더욱 근접해 있음을 알 수 있다. 이 C 1s 피크의 테일(tail)이 carbon-oxygen 결합(III)으로 인해 높은 에너지 쪽인 287~290 eV 영역까지 퍼져있음을 알 수 있다. 그림 2(c)의 경우 SiC형성이 오래 걸릴

뿐만 아니라 SiC 결합보다 carbon-oxygen 결합이 우세하여 표면이 산화될 수 있는데, 즉 sp^3 땀글링 본드(dangling bond)가 산소 원자들에 의해 끊어지게 되어 실리콘 표면의 안정화를 가져오게 된다¹²⁾.

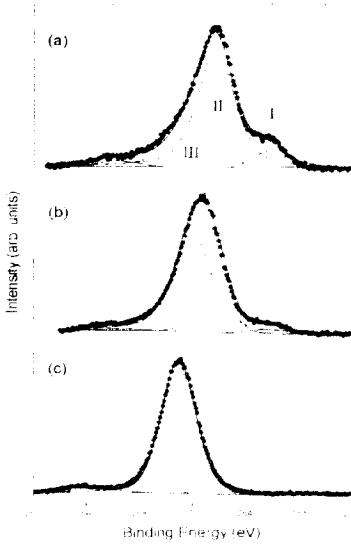


그림 2. 800℃, 메탄-수소 플라즈마 내에서 다양한 스크래칭 시간 동안에 (a) 5분 (b) 25분 (c) 스크래칭 시키지 않은, 성장된 시료의 XPS C 1s core-level 스펙트라

Fig. 2. XPS C 1s core-level spectra of samples grown for various scratch times (a) 5min (b) 25min (c) non scratching, in a $CH_4 + H_2$ plasma at 800℃.

그림 3에서 C 1s와 Si 2p 피크를 상호 비교함으로써 SiC의 형성을 확인할 수 있으며, homonuclear 결합(C-C)의 존재에 대한 확신을 갖게 한다. 일반적으로 다이아몬드 증착 초기 단계에서는 흑연과 SiC 피크를 볼 수 있는데 먼저 탄소원자들이 기판 표면으로 확산되고, 과포화되면서 흑연이 형성되기 시작하는데 이때 흑연은 다이아몬드 형성을 위한 선구 물질로써 작용한다. 증착초기 단계시 SiC의 형성은 오랜 시간이 요구되는데 이는 기판 위에 산소 함유량이 많고, 이온밀도가 낮기 때문인 것으로 생각된다.

그림 4, 5 (a)와 (b)는 각각 5분과 25분동안 스크래칭한 시료의 AFM 사진을 보여준다.

결정면은 다이아몬드의 전형적인 성장면인 (100)

면임을 알 수 있다. 기판의 표면 전처리하는 다이아몬드 핵 생성 밀도를 높이는 매우 중요한 요인이며, Si, W, Mo 등과 같이 탄화물을 형성하는 원소의 기판은 Au, Cu등의 기판보다 다이아몬드 핵 생성속도가 매우 높은 것으로 알려져 있다¹³⁾. 스크래칭은 성막 전에 행하는 표면처리 작업으로 성막속도와 핵 생성 밀도를 향상시키기 위한 가장 큰 요인으로 꼽힌다. Si 기판에 있어 10nm이하의 매우 미소한 스크래칭으로 핵 발생 밀도를 $10^8/cm^2$ 까지 상승시킬 수 있다고 보고된 바 있다^{14, 15)}. Si 웨이퍼 표면에서는 불안정한 dangling bond로 인해 탄소 입자들이 충분한 에너지를 갖지 못한 채 결합하게 되지만 표면 스크래칭 후에는 이온화율을 높여 핵 발생 밀도를 증가시킬 수 있게 된다. 그림 (b)의 경우 충분한 스크래칭 시간은 기판의 어느 한 부위를 집중적으로 손상을 주게 되어 오히려 다이아몬드 성장을 방해할 수 있는 요인으로 보여진다. 반면 그림 (a)의 경우 적절한 스크래칭 효과로 핵 생성밀도가 증가하여 과다한 스크래칭 부분보다 결정성이 향상되고, 수소화 처리가 활성화 되었음을 알 수 있는데 수소 원자들은 손상된 sp^2 결합의 재혼성화를 통해 sp^3 결합을 만들게 된다¹⁶⁾. 또한 성장면에 대한 표면은 매우 거칠게 나타났는데 이는 낮은 이온화율로 탄소 원자들이 충분한 에너지를 갖지 못한 채 결합하여 입자크기가 작고, 2차 결정 성장면이 형성되어 sp^2 결합과 sp^3 결합이 혼재해 있는 것으로 보여진다. 그림 (c)는 결정 성장면이 매우 혼탁하고 불균일하여 sp^2 결합인 흑연이 주로 성장된 것으로 보여진다.

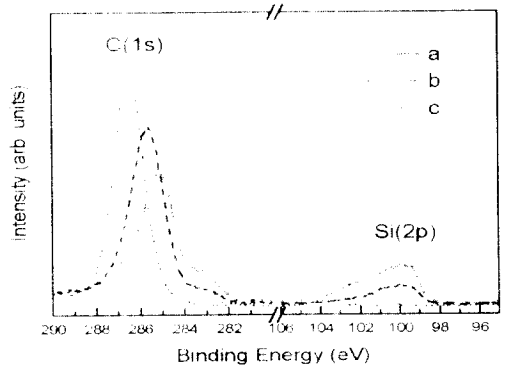


그림 3. 서로 다른 스크래칭 시간대에서 성장된 시료의 XPS C 1s와 Si 2p 스펙트라

Fig. 3. XPS spectra of C 1s and Si 2p species for different scratch times.

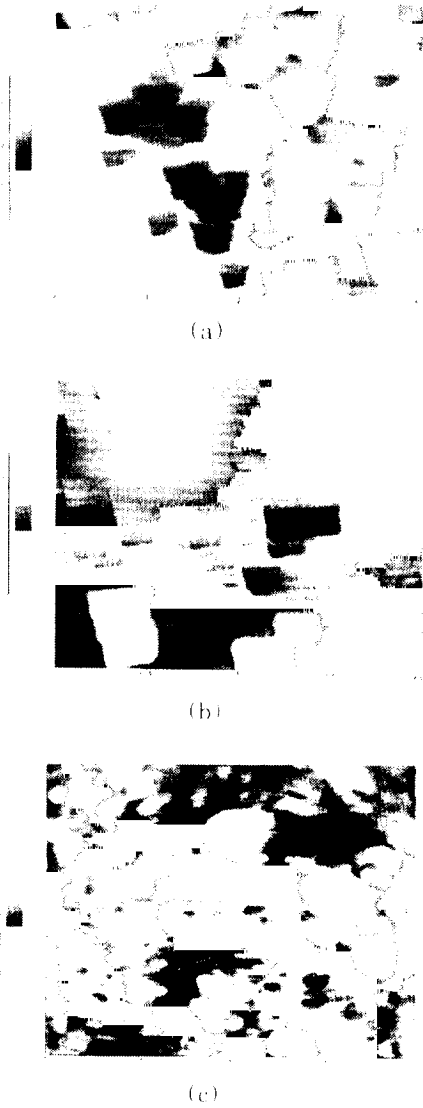


그림 4. 서로 다른 스크래칭 시간대에서 성장된 다이아몬드박막의 AFM 평면상

Fig. 4. AFM top view images of diamond thin films grown for different scratch times : (a) 5min (b) 25min (c) non-scratching.

본 연구에서 증착된 다이아몬드 박막은 입자크기가 매우 작고, 표면상태가 매우 불균일하였다. 또한 막 두께가 매우 얇아 라만 스펙트럼을 얻을 수 없었는데 이는 다이아몬드 피크가 실리콘과 흑연 피크에 비해

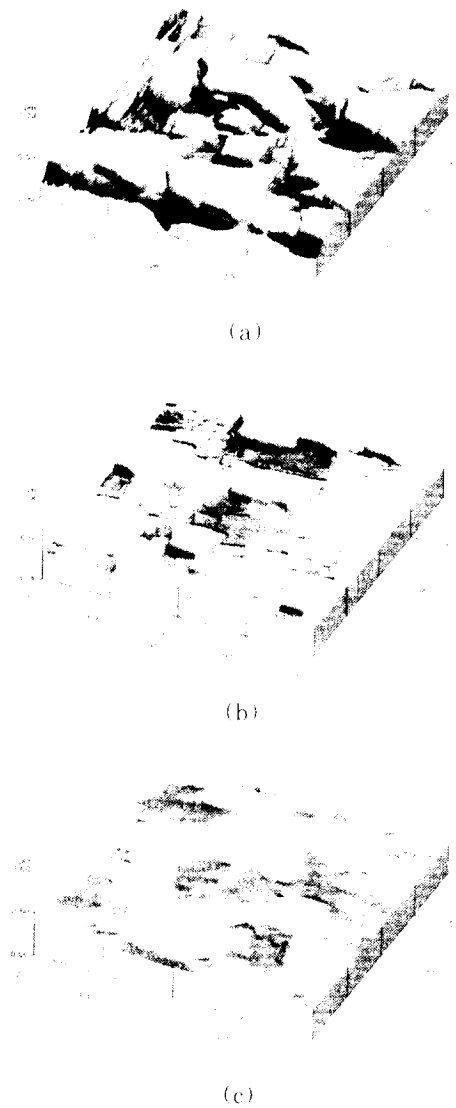


그림 5. 표면 전처리 후 증착된 표면의 AFM상

Fig. 5. AFM images of deposition surfaces developed after scratch times (a) 5min (b) 25min (c) non-scratching.

절대적으로 열세했기 때문인 것으로 생각된다. 일본의 무기재료연구소의 Okada 등은 다이아몬드 박막의 라만 분석 실험에서 이같은 사실을 지적하고 있다¹⁷⁾.

4. 결 론

H₂-CH₄ gas system에서 헬리콘 플라즈마 CVD 법으로 Si (100) 기판위에 다이아몬드 박막을 증착시켜, 시편의 표면 전처리 조건의 변화를 통해 다이아몬드 표면에서의 핵 생성과 표면형상을 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 기판 표면 전처리는 다이아몬드의 핵생성 밀도를 높일 수 있지만 본 연구의 경우 25분 동안의 오랜 전처리 시간은 기판의 일정한 부분을 지속적으로 손상을 주게되어 다이아몬드 박막의 성장을 저해하는 것으로 보여진다. XPS 분석결과 283.3 eV에서 SiC 피크가 관찰되었고, 285.15 eV의 C 1s 피크는 다이아몬드 피크에 근접하였다. 이같은 사실로부터 탄소원자들이 기판 표면으로 확산되고, 과포화되면서 흑연과 SiC가 형성되며 그 위에 다이아몬드 입자들이 증착되었음을 알수 있었다. 증착된 다이아몬드 박막의 입자크기는 약 0.4 μ m 내외로 (증착시간, 36hr) 탄소원자들이 충분한 에너지를 갖지 못한 채 결합하여 입자크기가 매우 작고, 표면상대가 매우 거칠게 나타났는데 이는 본 system의 증착조건 최적화를 통해 보완되어져야 할 사항으로 생각된다.

감사의 글

"본 연구는 1997년도 교육부 학술연구 조성비 BSRI(물리학)-97-2452에 의해 연구되었음"

참 고 문 헌

1. B. Deryagin and D. Fedoseev, Sci. Am, 233, 102(1975).
2. S. matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka, J. Cryst. Growth, 17, 3106(1982).
3. M. kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka, J. Cryst.Growth, 62, 642(1983).

4. M. Hocking, V. Vasantasree and P. Sidky, Longman Scientific & Technical, London, 161(1989).
5. 權田俊一, 應用物理, 53, 315(1984).
6. M. Francombe and J. Vossen, Physics of Thin Film, Academic Press, San Diego(1994).
7. F. chen, In High Density plasma Sources, Noyes Pub(1996).
8. R. cavell, S. Kowalczyk, L. Ley, R. Pollak, B. Mills, D. Shirley and W. perry, phys. Rev. B7, 5313(1973).
9. F. McFeely, R. cavell, S. Kowalczyk, L. Ley, R. Pollak, and D. Shirley, Phys. Rev. B9, 5268(1974).
10. D. Belton, S. Harris, S. Schmieg, A. Weiner and T. Perry, Appl. Phys. Lett, 54, 416(1989).
11. D. Pickrell, W. Zhu, A. Bodzian, R. Newnham and R. Messier, J. Mater. Res, 6, 1264(1991).
12. Y. Taki and O. Takai, Thin Solid Films, 316, 45-50(1998).
13. B. Spitsyn, L. Bouilov and B. Beryaguin, J. Cryst. Growth, 52, 219(1981)
14. S. Yugo, T. Kimura, H. Kanai and K. Akashi, Mat. Res. Soc. Symp., Proc, 97, 327(1987).
15. Y. Mitsuda, Y. kojima, T. yoshida, and K. Alashi, J. Mat. Sci., 22, 1557(1987).
16. W. engel, D. Ingram, J. keay and M. Kordesch, Diamond Relat. Mater, 3, 1227(1994).
17. K. Okada, S. Komatsu, T. Ishigaki and S. Matsumoto, Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 363, 160(1995).