

Silicon surface texturing for enhanced nanocrystalline diamond seeding efficiency

Jong Cheon Park, Ok Geun Jeong, Sang Youn Kim, Se Jin Park*, Young-Hoon Yun** and Hyun Cho**†

Department of Nano Fusion Technology, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea

**Department of Nanomechanics Engineering, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea*

***Department of Hydrogen & Fuel Cell Technology, Dongshin University, Naju 520-714, Korea*

(Received March 4, 2013)

(Revised April 3, 2013)

(Accepted April 12, 2013)

Abstract SF_6/O_2 inductively coupled plasmas were employed to texture Si surface as a pretreatment for nanocrystalline diamond film growth. It was found that the SF_6/O_2 plasma texturing provided a very wide process window where normalized roughness values in the range of 2~16 could be obtained. Significantly improved nucleation densities of $\sim 6.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ compared to conventional mechanical abrasion were achieved after seeding for the textured Si substrate.

Key words Nanocrystalline diamond seeding, Si surface texturing, Fluorine-based plasma, Surface roughness, Nucleation density

나노결정질 다이아몬드 seeding 효율 향상을 위한 silicon 표면 texturing

박종천, 정옥근, 김상윤, 박세진*, 윤영훈**, 조현**†

부산대학교 나노융합기술학과, 밀양, 627-706

*부산대학교 나노메카트로닉스공학과, 밀양, 627-706

**동신대학교 수소에너지학과, 나주, 520-714

(2013년 3월 4일 접수)

(2013년 4월 3일 심사완료)

(2013년 4월 12일 게재확정)

요약 나노결정질 다이아몬드 박막 증착을 위한 전처리 공정으로 SF_6/O_2 유도결합 플라즈마를 이용하여 Si 기판 표면을 texturing하였다. SF_6/O_2 플라즈마 texturing은 2~16 범위의 매우 넓은 정규화된 표면 조도 선택성을 제공할 수 있음을 확인하였다. Texturing된 Si 기판 표면의 나노 다이아몬드 입자 seeding 이후 기존 기계적 연마 전처리에 비해 현저히 향상된 $\sim 6.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 의 높은 핵형성 밀도를 확보하였다.

1. 서론

최근에 개발된 나노결정질 다이아몬드(nanocrystalline diamond, NCD) 코팅은 매우 얇은 박막의 형태로부터 천연 다이아몬드의 고유한 특성을 구현하는 것이 가능하기 때문에 많은 관심을 받고 있다. 나노결정질 다이아몬드 층은 증착과정에서 기존 마이크로미터 스케일의 결정질 다이아몬드층에 비해 더 높은 재핵생성율(re-nucleation

rate)이 확보되는 조건 하에서 성장된 다이아몬드층으로서 5-30 나노미터 정도의 평균 입자크기를 가진다[1, 2]. 나노결정질 다이아몬드 박막은 우수한 기계적, 열적, 전기적 및 화학적 특성을 가져 기계식 펌프 밀봉재(mechanical pump seals)나 공구용 초저마찰/마모 코팅, 초미세전기 기계결합소자(MEMS/NEMS), 고해상도 평판 디스플레이, 생체용 바이오 소자 및 바이오 센서 등 다양한 분야에 응용 가능한 것으로 알려져 있다[3-6].

대부분의 나노결정질 다이아몬드 박막 응용에 있어서 가장 중요한 인자는 낮은 표면 조도를(surface roughness) 가지는 평탄한 표면 특성을 확보하는 것이며, 표면 조도에 직접적인 영향을 미치는 것은 초기 핵생성을 위한 표

†Corresponding author

Tel: +82-55-350-5286

Fax: +82-55-350-5289

E-mail: hyuncho@pusan.ac.kr

면 전처리 공정이다[7]. 전처리 공정의 목적은 증착 초기 단계에 나노 다이아몬드 핵이 생성 또는 성장될 수 있는 자리를 만들기 위해 표면을 일정 수준의 조도로 거칠게 가공하는 것이다. 기존 마이크로미터 스케일의 결정질 다이아몬드 박막 증착에서 많이 사용된 전처리 공정으로는 수 마이크로미터 크기의 다이아몬드 입자를 이용한 기계적 연마(mechanical abrasion or scratching) 또는 micro-chipping, bias-enhanced nucleation(BEN), 탄화처리(carburization) 등이 있다[8-11].

기판 표면을 기계적으로 연마할 경우, 수 마이크로미터 깊이의 흠집(scratch)을 표면에 형성하게 되는데, 전처리 이후 후속적으로 진행되는 나노 다이아몬드 입자 seeding과정에서 seed 입자들이 이 흠집들 속에 불균일하게 함몰되어 균일한 핵생성 밀도를 확보하는 것이 용이하지 않다. 또한, 전처리된 표면 조도 특성이 증착된 박막으로 복사되는(replication) 현상이 발생하게 되어 평탄한 표면 특성을 가지는 나노결정질 다이아몬드 박막 증착에는 적절치 않다. BEN 공정은 그 특성상 기판이 전기전도성을 가져야 하고 기판 표면에 높은 바이어스를 인가해야 하므로 표면에 부가적인 손상(damage)을 유발할 가능성이 있고, 탄화처리는 표면에 일정 두께의 탄화층 형성이 필수적이기 때문에 얇은 두께의 나노다이아몬드 박막 형성을 필요로 할 경우에는 부적절하다[12, 13]. 따라서, 평탄한 표면 특성을 갖는 나노결정질 다이아몬드 박막을 증착하기 위해서는 기판 표면을 나노미터 스케일의 조도로 균일하게 가공함으로써 높은 seeding 효율을 확보할 수 있는 전처리 기술 개발이 매우 중요하다. 본 연구에서는 Si 기판에 평탄한 나노결정질 다이아몬드 박막 증착을 위한 전처리 공정으로 기존 반도체 공정에서 폭넓게 활용되고 있는 fluorine-계 유도결합 플라즈마 식각 기술을 적용하여 Si 기판 표면을 texturing하였다. 가스 유량, 인가 power, 압력 등의 공정 변수가 Si 식각 속도와 texturing된 표면 특성에 미치는 영향, 플라즈마 texturing이 나노다이아몬드 핵형성 밀도에 미치는 영향 등을 조사하였다.

2. 실험과정

본 연구에서는 p-형 (100) Silicon 단결정 wafer를 기판으로 사용하였다. 먼저 Si wafer 표면에 존재하는 오염물 입자들을 제거하기 위하여 HF 희석용액 중에서 1분 동안 초음파 세척한 후, 아세톤, DI water bath에서 각각 5분 동안의 초음파 세척을 통해 세정과정을 진행하였다. 세정된 Si 시편을 planar type 유도결합 플라즈마(inductively coupled plasma, ICP) 식각장치에 장입한 후 CF_4/O_2 , SF_6/O_2 플라즈마를 이용하여 surface texturing

하였다. CF_4 , SF_6 가스와 산소 가스의 유량비율은 2-4:1, 총 유량은 27~50 sccm으로 유지하였고, ICP power는 100~800 W, rf power는 100~250 W, 공정 압력은 10~70 mTorr 범위에서 변화시킨 다양한 조건들을 적용하였다. 또한, 각각의 surface texturing 조건에서의 Si의 식각 속도를 측정하기 위하여 photoresist(PR) mask 층을 형성하였다. Surface texturing 공정 이후 표면 양상과 표면 조도는(surface roughness) atomic force microscopy (AFM, PSIA SE100), 식각 속도는 stylus profilometry 장비를 이용하여 분석하였다. Surface texturing이 완료된 Si 시편을 3~5 nm 크기를 갖는 나노결정질 다이아몬드 입자가 균일하게 분산된 에탄올 초음파 bath에 담근 후 30분 동안 seeding 공정을 진행하였다. Seeding 후 시편을 DI water 초음파 bath에 침지하여 각 1분씩, 3회 세척 과정을 진행하였다. 건조 과정 이후 field-emission scanning electron microscopy(FE-SEM, Hitachi S4700)를 이용한 표면 분석을 통해 나노결정질 다이아몬드 핵형성 밀도를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 $40SF_6/10O_2$ 플라즈마에서 ICP source power와 압력을 각각 800 W, 70 mTorr로 고정된 상태에서 rf chuck power를 100, 150, 200, 250 W로 변화시키면서 surface texturing한 Si 시편의 표면 특성을 AFM으로 분석한 결과를 나타내었다. Rf power 150 W 조건을 제외하면, 전반적으로 rf chuck power가 증가함에 따라 texturing된 표면의 조도가 증가하는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 일반적인 플라즈마 공정에서 시편 표면 원자의 제거 속도는 플라즈마 내에 존재하는 이온의 밀도와 평균 이온 에너지의 직접적인 영향을 받게 되는데, 이중 평균 이온 에너지는 rf chuck power에 의해 제어된다. 즉, rf power가 증가함에 따라 플라즈마 내에 존재하는 이온들이 가지는 평균 에너지는 증가하게 되고, 시편 표면에 대한 이들 이온들의 포격효과(ion bombardments)는 더 활성화되어 제거 속도는 증가할 것이다. 이에 반해, 시편 표면 전 영역에 걸친 원자 제거 속도의 균일성은 감소하였기 때문에 Si의 표면 조도가 증가하는 것으로 해석할 수 있다.

Fig. 2에 Fig. 1에 제시된 조건들 하에서 측정된 Si의 식각 속도를 제시하였다. Rf power 증가로 인해 플라즈마 식각의 물리적 요소인 이온 포격이 활성화됨에 따라 Si 식각 속도가 계속적으로 증가하는 경향을 나타내고, 최고 약 8600 Å/min의 매우 높은 식각 속도가 얻어졌다. 또한, 이 조건들 하에서 texturing된 Si 표면의 조도는 texturing하지 않은 control 시편에(root-mean-square roughness

Si, 40SF₆/10O₂, ICP 800 W, 70 mTorr

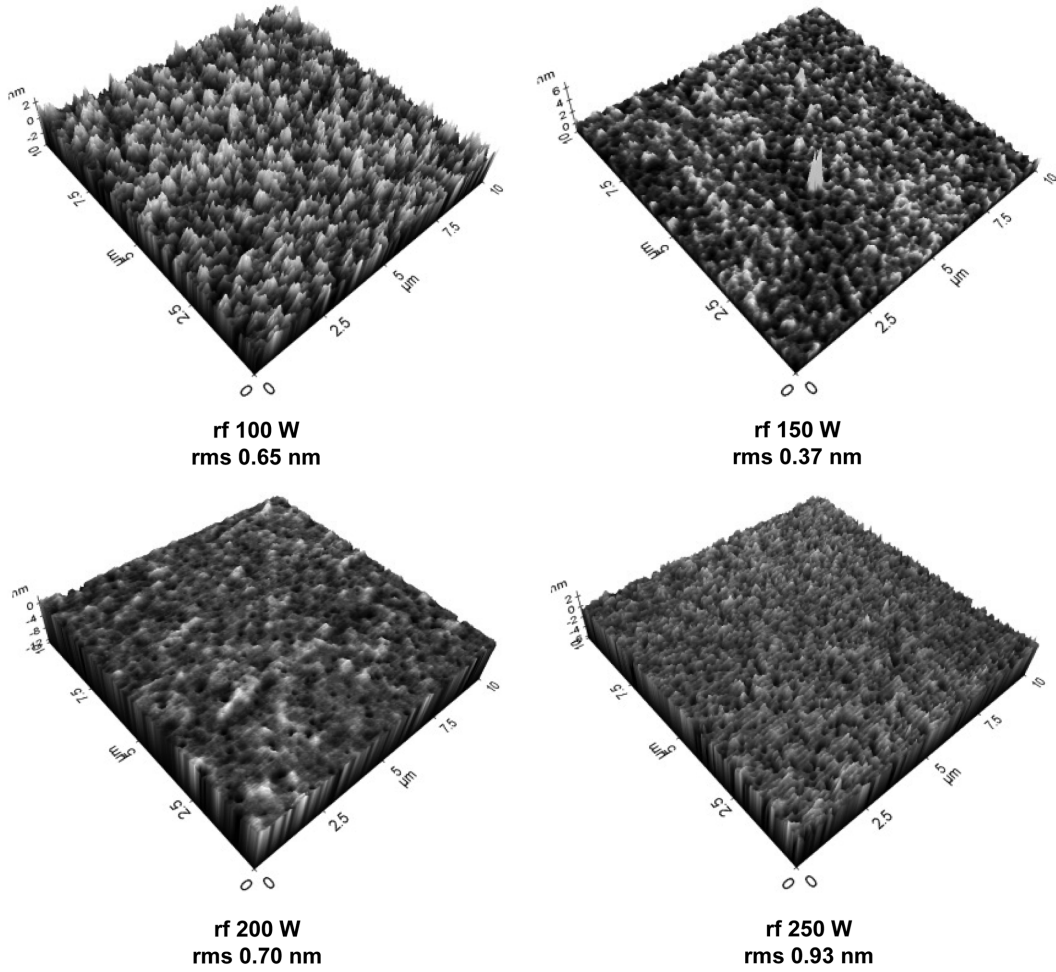


Fig. 1. AFM scan images of Si textured with variation of rf chuck power in 40SF₆/10O₂ ICP discharges (800 W source power, 70 mTorr).

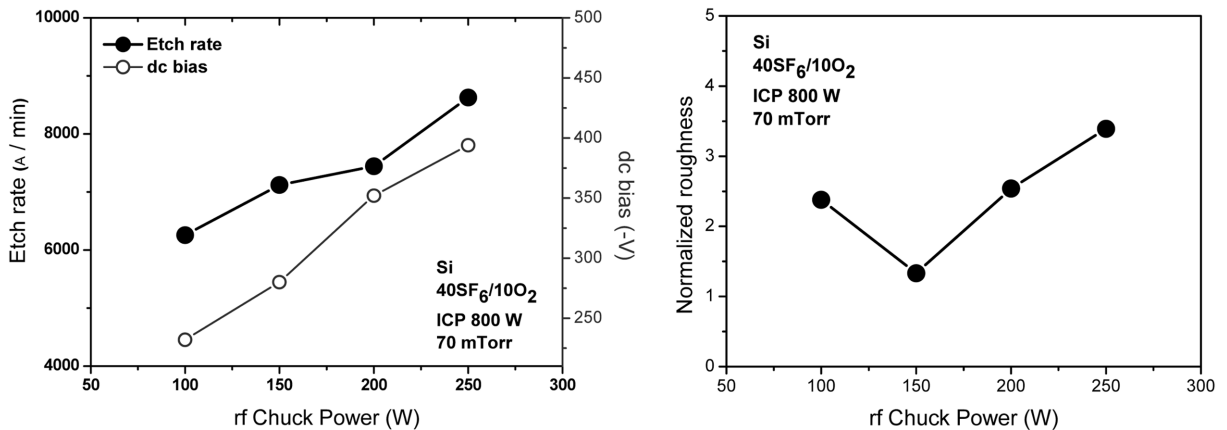


Fig. 2. Dependence of Si etch rate and normalized textured surface roughness on rf chuck power in 40SF₆/10O₂ ICP discharges (800 W source power, 70 mTorr).

0.27 nm) 비해 1.3~3.4 범위의 정규화된 조도(normalized roughness) 값들을 나타내었다.

Fig. 3은 Fig. 1에 제시한 것과 동일한 조건을 유지한

상태에서 플라즈마 조성만을 40CF₄/10O₂로 변경한 환경 하에서 texturing한 Si 시편의 표면 양상을 AFM으로 분석한 결과를 보여주고 있다. 40SF₆/10O₂ 플라즈마와 달

Si, 40CF₄/10O₂, ICP 800 W, 70 mTorr

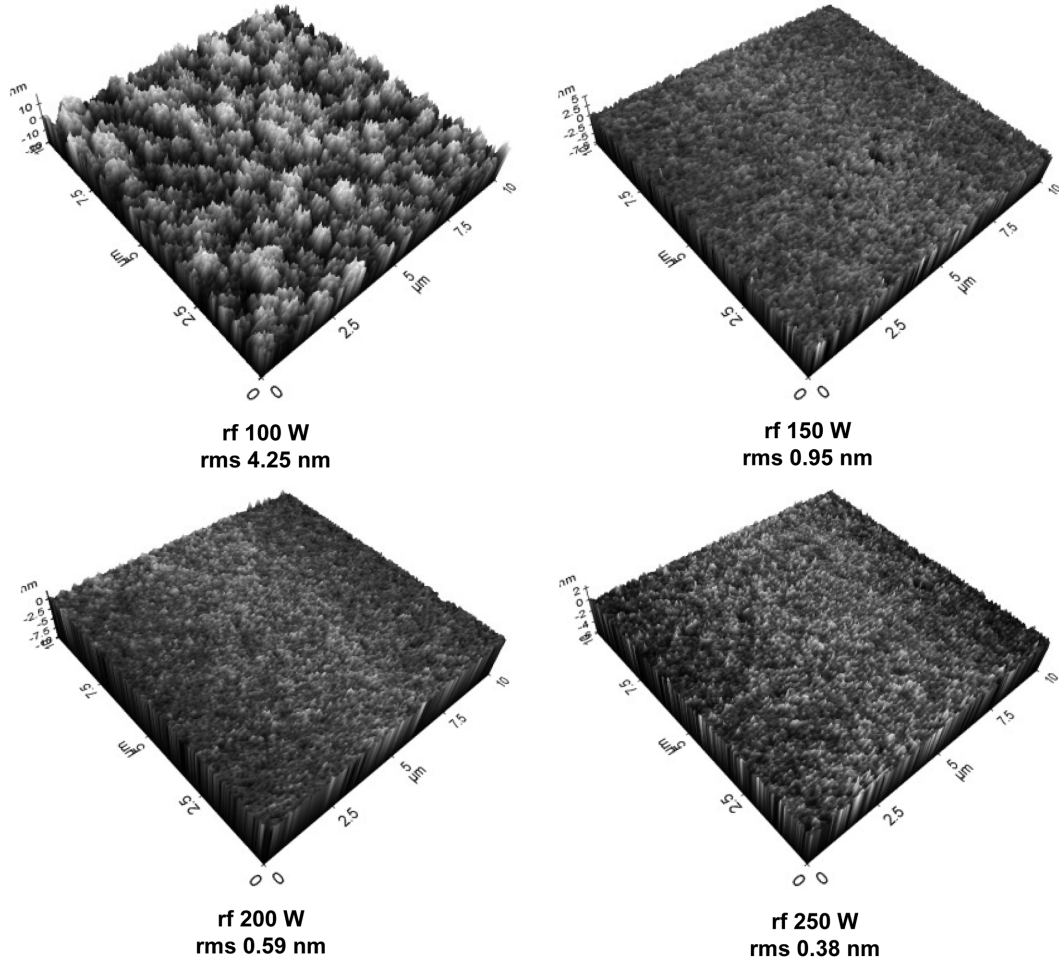


Fig. 3. AFM scan images of Si textured with variation of rf chuck power in 40CF₄/10O₂ ICP discharges (800 W source power, 70 mTorr).

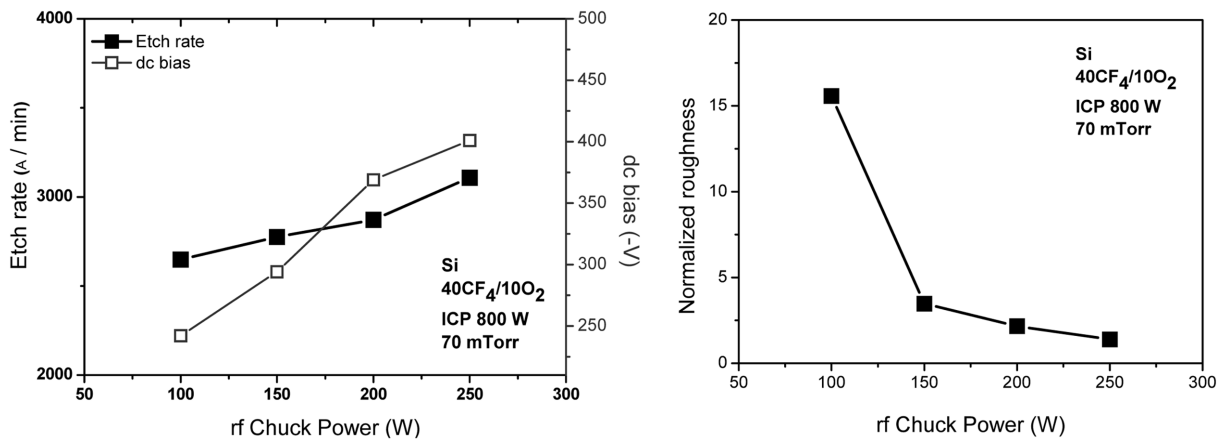


Fig. 4. Dependence of Si etch rate and normalized textured surface roughness on rf chuck power in 40CF₄/10O₂ ICP discharges (800 W source power, 70 mTorr).

리 40CF₄/10O₂ 플라즈마에서는 rf chuck power가 증가함에 따라 표면 조도가 지속적으로 감소하는 surface smoothing 현상이 관찰되었다. 이는 rf power가 증가함

에 따라 Si 표면에 대한 이온 포격 효과가 더 활성화되었을 뿐만 아니라 전 표면 영역에 걸쳐 표면 원자들이 균일한 속도로 제거된 결과로 판단된다.

Si, 18SF₆/9O₂, ICP 400 W, rf 100 W

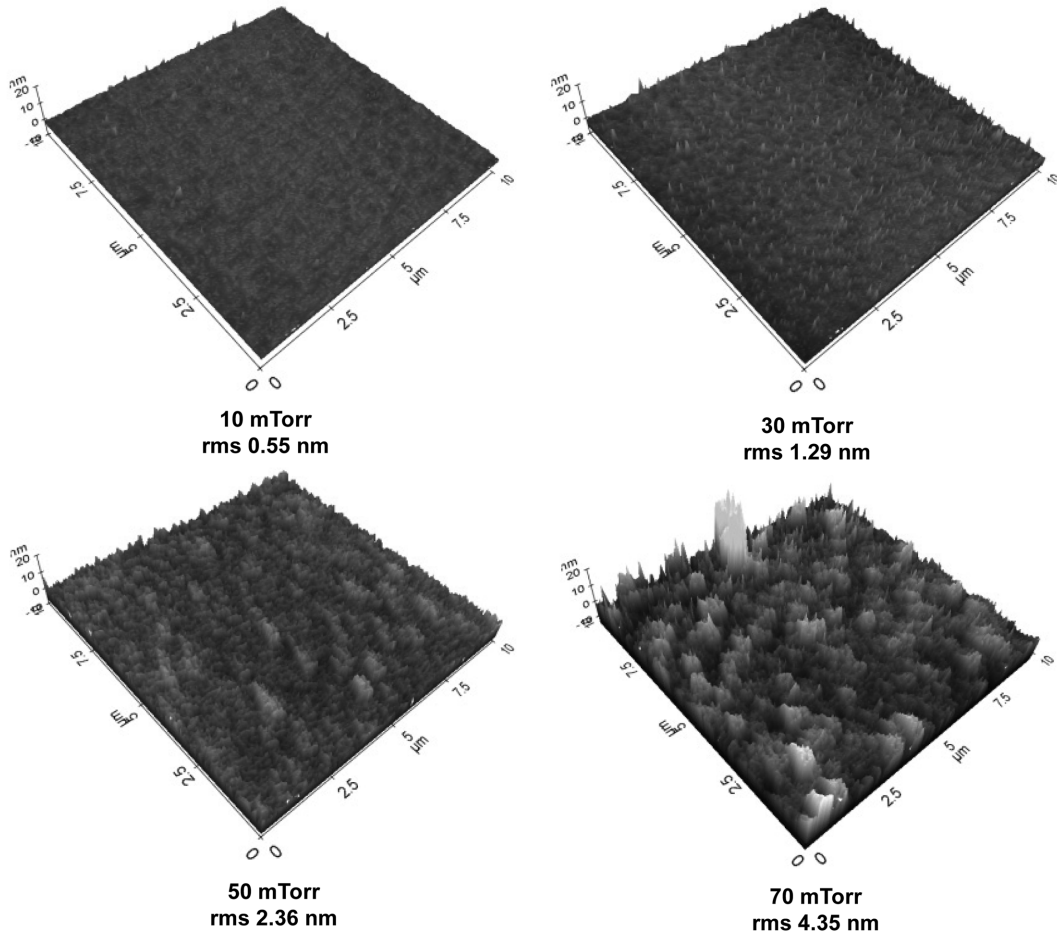


Fig. 5. AFM scan images of Si textured with variation of process pressure in 18SF₆/9O₂ ICP discharges (400 W source power, 100 W rf chuck power).

40CF₄/10O₂ 플라즈마에서 rf power 증가에 따른 Si 식각 속도 및 normalized roughness 변화를 Fig. 4에 제시하였다. 40SF₆/10O₂ 플라즈마에서 관찰된 결과와(Fig. 2) 마찬가지로 rf power가 증가함에 따라 Si 식각 속도가 계속적으로 증가하는 동일한 경향성을 나타내었으나, 식각 속도가 2650~3108 Å/min으로 40SF₆/10O₂ 플라즈마에 비해 현저히 낮은 값들이 측정되었다. 이러한 차이는 두 불소계 식각 가스의 평균 분자 결합 에너지 차이에서 기인한 것으로 이해된다. SF₆ 가스의 평균 분자 결합 에너지는 284 kJ/mol인데 반해 CF₄ 가스는 485 kJ/mol로 더 높은 값을 가지는데, 이는 동일한 power 조건 하에서 SF₆ 가스가 CF₄에 비해 Si 표면 원자와 반응하여 식각 생성물을 형성할 수 있는 더 높은 밀도의 fluorine radical을 공급해 줄 수 있기 때문에 더 높은 식각 속도 확보가 가능한 것으로 생각된다. 40CF₄/10O₂ 플라즈마에서 rf power가 증가함에 따라 16~1.4 범위의 정규화된 조도값들이 얻어졌다.

플라즈마를 이용한 Si wafer 표면 texturing은 그 특성

상 일반적인 플라즈마 식각과는 달리 표면의 식각 속도는 가급적 낮은 영역에서 폭넓은 표면 조도 선택성을 가지는 것이 요구된다. Fig. 1~4에서 제시한 결과들은 상대적으로 식각 속도가 높고 표면 조도의 선택성 또한 제한적인 것으로 판단되어 식각 가스의 총유량과 인가 power를 낮은 영역으로 변경한 조건 하에서 Si 표면 texturing을 수행하고 그 특성을 평가하였다. Fig. 5는 18SF₆/9O₂ 가스 조성, ICP source power 400 W, rf chuck power 100 W 조건에서 공정 압력을 10~70 mTorr로 변경한 조건에서 texturing한 Si 시편의 AFM 분석 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 공정 압력이 증가함에 따라 texturing된 Si 표면의 조도가 증가함을 알 수 있다. 공정 압력 증가는 플라즈마 내에 존재하는 fluorine radical 밀도 증가를 유도하기 때문에 플라즈마와 Si 표면과의 물리적 상호작용보다는 화학적 상호작용을 더 향상시키게 된다. 플라즈마와 Si 표면 간의 화학적 상호작용이 더 우세할 경우, 일반적으로 더 거친 표면 양상을 나타내게 된다.

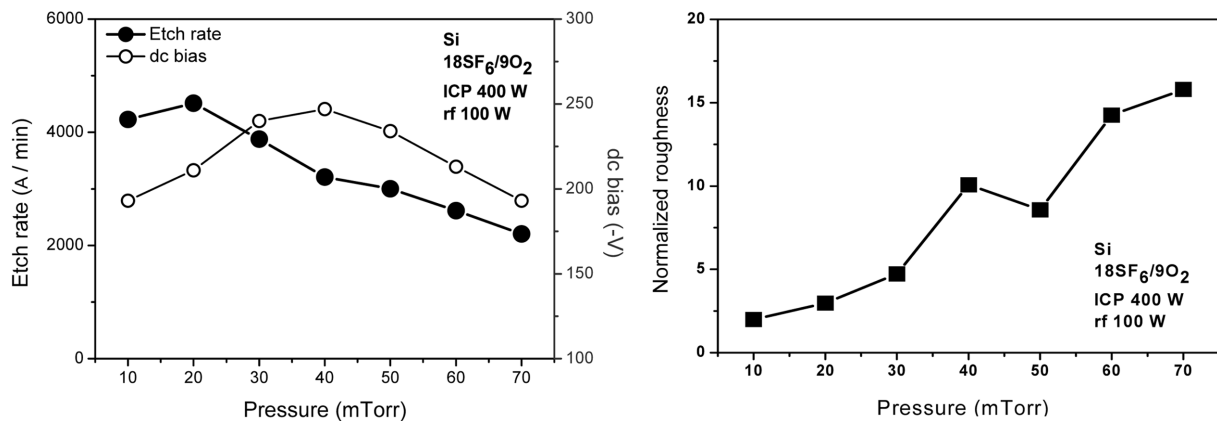


Fig. 6. Dependence of Si etch rate and normalized textured surface roughness on process pressure in 18SF₆/9O₂ ICP discharges (400 W source power, 100 W rf chuck power).

Fig. 6에 도시한 바와 같이 공정 압력이 증가함에 따라 Si 식각 속도는 감소하는 양상을 나타내었으며, 총 유량과 인가 power를 낮춤에 따라 Fig. 2에 제시한 결과에 비해 더 낮은 영역의 식각 속도가(2200~4500 Å/min) 측정되었다. 여기서 특히 주목할 사항은 2~16 범위의 매우 넓은 영역의 정규화된 표면 조도 선택성이 확보되었다는 것이다. 즉, 공정 압력 조절을 통해 texturing 이전의 Si 표면과 거의 비슷한 거칠기를 갖는 표면으로부터 16배 정도 거친 표면까지 다양하게 선택할 수 있는 공정 조건을 확립하였다.

18SF₆/9O₂, ICP source power 400 W, rf chuck power 100 W, 10 mTorr 유도결합 플라즈마를 이용하여 texturing 한 Si 표면(좌측) 및 texturing 이후 나노결정질 다이아몬드 입자 분산액 중에서 seeding을 완료한 Si 표면을(우측) SEM으로 관찰한 이미지를 Fig. 7에 비교하였다. Texturing 이전에 비해 표면 조도가 약 2배 정도 증가하였지만 특이한 형상물이 표면에서 관찰되지 않는 반면에, 나노결정질 다이아몬드 입자 seeding 이후에는 확연히 다른 표면 양상을 나타냄을 알 수 있다. Seeding된 나노다이아몬드 입자들은 평균 20~30 nm 크기의 응집체 형

태로 Si 시편의 전 영역에 걸쳐 매우 높은 밀도로 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있다. 고배율 SEM 사진의 육안 관찰을 통해 집계한 결과, $\sim 6.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 의 매우 높은 핵형성 밀도(nucleation density)가 얻어졌다. 이러한 결과는 $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 범위의 핵형성 밀도를 확보하는 것이 일반적인 기존 기계적 연마 전처리에 비해 현저하게 향상된 핵형성 밀도이다. 따라서, 본 연구에서 시도한 SF₆/O₂ 플라즈마 texturing이 Si 표면으로부터 높은 나노다이아몬드 seeding 효율을 확보하는데 매우 효과적인 전처리 공정임을 확인하였다.

4. 결 론

평탄한 표면 특성을 가지는 나노결정질 다이아몬드 코팅층 증착을 위하여 반도체 소자 제조공정에서 폭넓게 활용되는 플라즈마 식각 기술을 도입하여 Si 기판 표면을 texturing하고 표면 특성을 조사하였다. 상대적으로 높은 가스 총유량과 인가 power 조건 하에서 형성된 CF₄/O₂, SF₆/O₂ 플라즈마를 이용하여 texturing한 Si 표

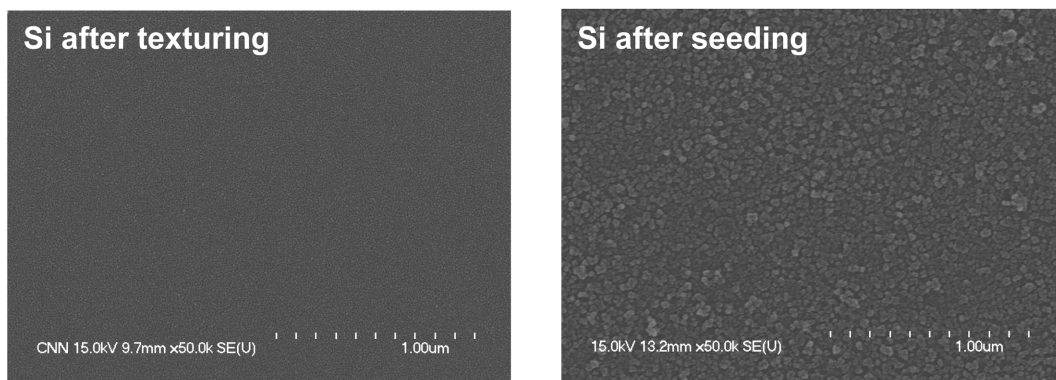


Fig. 7. SEM micrographs of the textured Si surfaces (a) before seeding and (b) after seeding.

면은 상대적으로 높은 식각 속도와 제한적인 표면 조도 선택도를 나타내었다. 가스 충유량과 인가 power를 낮춘 18SF₆/9O₂ 플라즈마에서(400 W source power, 100 W rf chuck power) 압력을 변화시키면서 texturing한 Si 표면은 더 낮은 영역의 식각 속도와 2~16 범위의 매우 넓은 영역의 정규화된 조도 선택도를 제공함을 확인하였다. 18SF₆/9O₂(400 W source power, 100 W rf chuck power, 10 mTorr) 플라즈마를 이용하여 표면을 texturing하고, 나노결정질 다이아몬드 입자 분산액 중에서 seeding한 Si 기판은 $\sim 6.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 의 매우 높은 핵형성 밀도를 나타내었다. 또한, seeding된 나노 다이아몬드 입자들이 전 표면 영역에 걸쳐 균일하게 분포하고 있어서 SF₆/O₂ 플라즈마 texturing이 Si 표면으로부터 높은 나노 다이아몬드 seeding 효율을 확보하는데 매우 효과적인 전처리 공정임을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(원자력연구기반확충사업 전략기초연구, No. 2012M2B2A9A02030016).

참고 문헌

- [1] O.A. Williams, M. Nesladek, M. Daenen, S. Michaelson, A. Hoffman, E. Osawa, K. Haenen and R.B. Jackman, "Growth, electronic properties and applications of nanodiamond", *Diamond Relat. Mater.* 17 (2008) 1080.
- [2] J.E. Dahl, S.G. Liu and R.M.K. Carlson, "Isolation and structure of higher diamondoids, nanometer-sized diamond molecules", *Science* 299 (2003) 96.
- [3] K. Panda, N. Kumar, B.K. Panigrahi, S.R. Polaki, B. Sundaravel, S. Dash, A.K. Tyagi and I.-N. Lin, "Tribological properties of N⁺ ion implanted ultrananocrystalline diamond films", *Tribology International* 57 (2013) 124.
- [4] H.A. Girard, J.C. Arnault, S. Perruchas, S. Saada, T. Gacoin, J.-P. Boilot and P. Bergonzo, "Hydrogenation of nanodiamonds using MPCVD: A new route toward organic functionalization", *Diamond Relat. Mater.* 19 (2010) 1117.
- [5] A.V. Sumant, O. Auciello, R.W. Carpick, S. Srinivasan and J.E. Butler, "Ultrananocrystalline and nanocrystalline diamond thin films for MEMS/NEMS applications", *MRS Bull.* 35 (2010) 281.
- [6] K. Panda, N. Kumar, B.K. Panigrahi, S. Dash, H.-C. chen, I.-N. Lin, N.-H. Tai and A.K. Tyagi, "Tribological properties of ultrananocrystalline diamond and diamond nanorod films", *Surf. Coat. Technol.* 207 (2012) 535.
- [7] O.A. Williams, O. Douheret, M. Daenen, K. Haenen, E. Osawa and M. Takahashi, "Enhanced diamond nucleation on monodispersed nanocrystalline diamond", *Chem. Phys. Lett.* 445 (2007) 255.
- [8] P. Ascarelli and S. Fontana, "Dissimilar grit-size dependence of the diamond nucleation density on substrate surface pretreatments", *Appl. Surf. Sci.* 64 (1993) 307.
- [9] S.D. Wolter, J.T. Glass and B.R. Stoner, "Bias induced diamond nucleation studies on refractory metal substrates", *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 5119.
- [10] T. Tachibana, Y. Yokota, K. Hayashi, K. Miyata, K. Kobashi and Y. Shintani, "Parametric study of bias-enhanced nucleation of diamond on platinum in microwave plasma", *Diamond Relat. Mater.* 9 (2000) 251.
- [11] E. Wörner, "Low-pressure synthetic diamond", Eds. B. Dischler and C. Wild (Springer, Berlin, 1998) p. 165.
- [12] J.K. Kim, S.C. Ryu and H. Cho, "Diamond thin film deposition on Ni in microwave plasma CVD", *J. Kor. Crystal Growth and Crystal Technol.* 6 (2002) 311.
- [13] H. Cho and J.K. Kim, "Parametric study of diamond/Ti thin film deposition in microwave plasma CVD", *J. Kor. Crystal Growth and Crystal Technol.* 15 (2005) 10.