

EACVD로 Si 위에 성장한 다이아몬드 박막의 계면 접합강도

이철로 · 박재홍 · 임재영 · 김관식* · 천병선*

한국표준과학연구원 진공표면분석연구소

*충남대학교 급속응고신소재연구소

(1993년 8월 6일 접수)

The Interface Adhesion of Diamond Thin Film Grown on Si by EACVD

C. R. Lee, J. H. Park, J. Y. Leem, K. S. Kim* and B. S. Chun*

*Korea Research Institute of Standards and Science Vacuum and
Surface Science Lab.*

**Chungnam National University, RASOM*

(Received August 6, 1993)

요 약 - 필라멘트와 Si 기판 사이의 기전력을 20, 80, 140, 200 V로 증가시키면서 EACVD에 의하여 성장된 다이아몬드 박막에 대하여 다이아몬드/Si 계면분석 및 계면강도를 측정하였다. 주사형전자현미경(SEM), 고분해능부과형전자현미경(HRTEM), 오제이전자분석기(AES)에 의해 계면상태를 분석한 결과, 기전력 증가에 따라 활성탄화수소 이온(C_mH_n) 에너지가 증가되어서 C_mH_n 이 Si내로 침투(Implingement)가 증가되고 침투된 높은 에너지의 C_mH_n 이 Si과 화학결합하여 생성되는 SiC층 깊이 및 농도 분포도 증가된다. 풀 시험(Pull test)에 의한 계면강도 측정 결과, SiC층 깊이 및 농도분포가 증가할수록 계면강도가 증가하였다. 관찰된 파면과 파면의 X-선 맵핑 결과 및 HRTEM과 AES에 의한 분석 결과, 기전력 증가에 따라 공극율이 적고 치밀한 다이아몬드 박막이 성장된다. 그리고 생성되는 SiC층 농도 및 깊이 분포가 증가함에 따라 다이아몬드/Si 계면이 강화되고, 상대적으로 파괴는 다이아몬드/Si 계면이 아닌 SiC층이나 Si 내부에서 발생된다. 결국, 기전력을 증가하여 활성탄화수소 이온의 에너지를 증가함으로써 계면강도가 우수하며 공극율이 매우 적고 치밀한 다이아몬드 박막을 성장할 수 있다.

Abstract - The diamond thin films on Si which 20 V (Film A), 80 V (Film B), 140 V (Film C) and 200 V (Film D) had been applied respectively between filament and Si substrates during growth were analysed with SEM, HRTEM and AES. Judging from those results, the diffusion of carbon increased due to the increment of the energy of active hydrocarbon ion (C_mH_n) and also the SiC layers were formed as the result of chemical bonding of C_mH_n with Si. The amount and depth of SiC layer increased as the potentials increased. The interface adhesion of these films were also measured with Pull test which is the most accurate and general method in evaluation of thin film adhesion. The film (D) which SiC was formed most deeply and widely exhibited the most adhesion in diamond/Si interface. Meanwhiles, the film (A) which had most shallow SiC layer and low SiC concentration exhibited very weak adhesion compare to film (D). Judging from the observation and X-Ray Mapping of fracture surface, the film (D) was fractured in Si below interface and the film (A) was fractured in diamond thin film/Si interface. Also, there are many voids in film (A) and a little in film (D). Conclusively, it is possible to grow the high strength and condensed diamond thin film without pores because the energy of active hydrocarbon ion was increased by elevation of potentials during growth.

1. 서 론

박막/기판 계면(Interface)은 박막기술 및 성장된 박막의 응용분야에 있어서 매우 중요하다. 일반적으로 계면상태는 원자구조나 전자구조 변화에 기인되며, 전자구조 변화는 에너지 대의 변화(Energy band bending), 전도대-금지대의 불연속(Discontinuity of valence-conduction band), 에너지 장벽(Energy barrier height)의 변화 등[1, 2]이고, 원자적 구조변화는 상호확산, 다른 상(Phase)이나 다른 화합물의 생성[3]을 나타낸다. 그러므로 계면상태는 성장된 박막의 기계적, 전기적, 광학적 성질을 크게 좌우한다. 다이아몬드/Si 박막에서도 계면상태 및 계면강도는 내마모성, 내부식성, 광특성, 반도체 특성 등에 매우 큰 영향[4-6]을 미치게 되며, 여러가지 방법에 의해 계면상태 분석 및 계면개조(Interface modification)[7-12]를 실시함으로써 박막의 응용한계를 넓히고자 하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 계면 및 표면상태 변화 방법 중의 하나가 성장 중 기판에 높은 바이어스를 가함으로써 높은 에너지의 이온 입자를 유도하여 반응(Energetic ion particle induced reaction)을 시키는 것이다. 즉 성장 중 이온 빔을 침투(Impringement)시켜서 박막의 미세구조, 방향성, 내부응력, 박막밀도, 전기저항 및 광밀도 등 변화[13-16]를 야기시키므로써 박막의 기계적, 전기적, 광학적 성질을 변화 및 개조하는 것이다.

본 연구에서는 EACVD(Electron Assisted Chemical Vapour Deposition)에 의한 다이아몬드 박막을 성장하는 중에 기판에 높은 바이어스를 가하여 열분해된 활성탄화수소 이온($C_mH_n^-$) 에너지를 증가시킨 다이아몬드/Si 계면상태 변화와 이와 관련된 계면 접합강도(Interface adhesion) 특성을 조사하였다. 기판과 필라멘트 사이의 기전력을 20~200 V까지 변화시키며 다이아몬드 박막을 성장시킨 후, 주사형전자현미경(SEM)을 이용하여 각 박막의 표면미세구조 및 단면을 조사하고, 고분해능투과형전자현미경(HRTEM)과 오제이전자분석기(AES)로써 다이아몬드 박막/Si 계면 반응부를 분석하였으며, 풀 시험(Pull test)에 의하여 계면강도를 측정 한 후, 파면관찰 및 파면의 X-선 매핑분석을 실시하므로써, 분해된 활성탄화수소 이온의 에너지 증가에 따른 계면상태 변화와 계면 접합강도에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 이온에너지 증가에 따른 성장

Fig. 1은 다이아몬드 박막을 성장시키기 위한 시스템 반응부이다. 일정비의 수소와 메탄의 혼합가스가 텅스텐 필라멘트 앞에 있는 노즐을 통하여 반응조내로 유입된다. 몰리브덴 히터는 Si 기판홀더 역할과 기판 온도 제어를 위한 발열체 역할을 한다. 직류전압조절기(DC power supply)에 의해 Si 기판에 양 인가전압, 텅스텐 필라멘트에 음 인가전압을 가하므로써 활성탄화수소 이온($C_mH_n^-$) 에너지를 제어한다. 성장과정은 다음과 같다. 반응조내의 압력을 진공펌프로써 충분히 낮게 한 후 운반가스(Carrier gas)인 수소가스를 주입 및 배기시킴으로써 잔류하는 여러가지 가스를 제거한다. 격막형압력계(CDG) 및 압력제어밸브로써 반응압력(Reactant pressure)를 제어하고, 필라멘트 온도를 원하는 반응온도로 유지시킨다. 이때 기판 표면은 필라멘트로부터 복사열을 받게 되므로, 일정시간 경과 후 몰리브덴 히터 및 홀더내를 흐르는 냉각수를 이용하여 원하는 기판온도로 제어한다. CH_4 유량 이외에 다른 모든 조건이 안정되면 CH_4 유량 조절기(Mass Flow Controller)를 이용하여 원하는

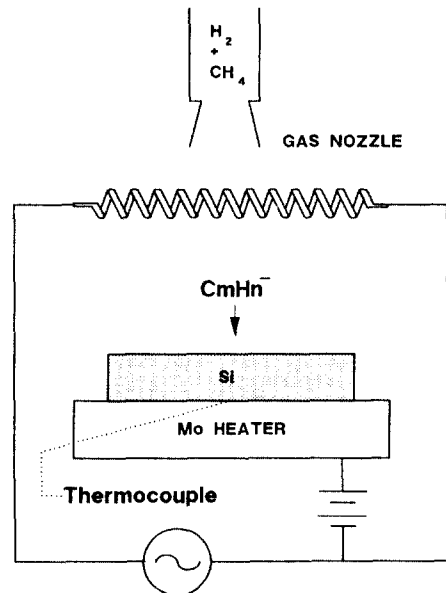


Fig. 1. Scheme of reaction part of EACVD.

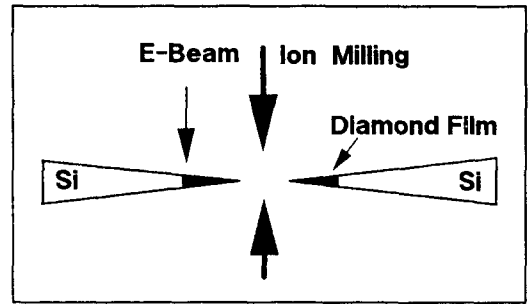
Table 1. Growth conditions according as the Potentials between filament and substrate increases

Filament temperature (°C)	2000
Substrate temperature (°C)	850
Pressure (torr)	70
Growth time (hr)	6
Substrate material	p-Si(100)
Distance (Nozzle-substrate) (mm)	20
Filament bias (V)	-20
CH ₄ in 100 sccm H ₂ (sccm)	1.0
Substrate treatment	1 μ Dia. P.T.
Potentials (V)	A=20, B=80, C=140, D=200

유량의 CH₄를 반응조내로 유입시킨다. 메탄과 수소의 혼합가스는 필라멘트에 의해 열분해되는데, 수소분자 중 일부는 H, H', H 로 분해되며, 이러한 원자상의 수소에 의하여 탄소가 sp² 결합(Diamond Like Carbon) 및 sp³ 결합(Diamond)을 한다. 기판 온도는 K형 열전대를 이용하여 몰리브덴 히터와 기판 사이에서 측정하는데, 실험 결과, 성장층의 실제 기판온도는 기판 아래에 있는 열전대의 지시값보다 약 600°C 정도 높다. Table 1은 기판에 가해지는 양 인가전압이 0 V (A), 60 V(B), 120 V(C), 180 V(D) 변화, 즉 전체 기전력이 20 V(A), 80 V(B), 120 V(C), 200 V(D)까지 증가에 따른 성장조건을 나타낸다. 기판 바이어스 이외에 필라멘트 온도, 기판온도, 반응압력, 성장시간, 기판-노즐간 거리, 필라멘트 바이어스, 100 sccm 수소 중의 CH₄ 유량 등은 각각 2000°C, 850°C, 70 torr, 6시간, 30 mm, -20 V, 1.0 sccm 등이다.

2.2. 다이아몬드/Si 계면의 TEM 관찰

다이아몬드/Si 계면의 상변화를 조사하기 위하여 고분해능투과형전자현미경(HRTEM)을 이용하여 계면을 관찰하였다. 일반적으로 다이아몬드 박막 계면의 투과형 전자현미경 시료의 제작은 매우 어려워서 집속 이온 빔 기술 및 결정립자 하나의 측면 에칭기술법 등[17-21]에 의해 제작하기도 한다. 그러나 본 연구에서는 다음과 같이 시료를 제작하므로써 계면 관찰을 하고자 하였다. 우선 다이아몬드 박막을 3×3 mm로 2개 절단하여 다이아몬드 박막면과 박막면을 에폭시 접착제로 접착한다. 이때 2면의 다이아몬드/에폭시

**Fig. 2.** Specimen preparation of diamond thin film for TEM observation.

계면강도를 높이고 에폭시 층 두께를 최대한으로 얇게 하기 위하여 경화는 하중을 가한 상태의 진공 중에서 실시하였다. 액체상태의 에폭시는 기공(Bubble)이 많이 존재하며 경화 완료 후에 이 기공들에 의하여 계면강도가 약해지며, 경화 후 에폭시 층 두께가 크면 이온 밀링이 다소 어렵다. 그러나 일정하중하의 진공 중에서 경화를 실시하면 액체상태 에폭시내에서 대기압 정도로 존재하는 기공이 진공 중으로 빠져 나 오므로써 계면강도를 향상시킬 수 있고 에폭시 층 두께도 매우 얇게 할 수 있다. 접착된 박막은 절단 및 연마에 의해서 Fig. 2와 같은 시료를 제작하였다.

2.3. AES에 의한 다이아몬드/Si 계면의 분석

오제이전자분석기(AES)에 의해 다이아몬드/Si 계면분석을 실시하였다. 오제이전자분석기 및 X-선광전자분석기(XPS) 등은 계면의 화학적 성분분석 이외에, 계면에서 화학적 결합에 의해서 형성되는 화합물의 오제이전자 에너지의 변화를 측정하므로써 이들 화합물의 농도 및 깊이 분포분석[22-24]이 가능하다. 각 박막에 대하여, 성장 중에 불순물이나 다른 가스 혼입 여부를 확인하기 위하여 다이아몬드 표면에서부터 계면 아래인 Si 부분까지 5 KeV Ar⁺ 이온으로 10 A/min의 스퍼터링을 실시하면서 깊이 변화에 따른 조성 변화를 분석하였다. 이와 동시에 깊이 변화에 따라 발생하는 각 표면의 Si_{LVV} 피크를 측정하였으며, 이 피크를 순수 Si과 순수 SiC의 Si_{LVV} 피크에 대해 비교하고 이 표면의 depth profile에서 구한 탄소농도를 대입하므로써 계면부분에서 깊이 변화에 따라 형성된 SiC 농도 및 깊이분포를 결정[22-26]하였다. 그러나 다이아몬드 박막의 성장시에는 핵생성을 위한

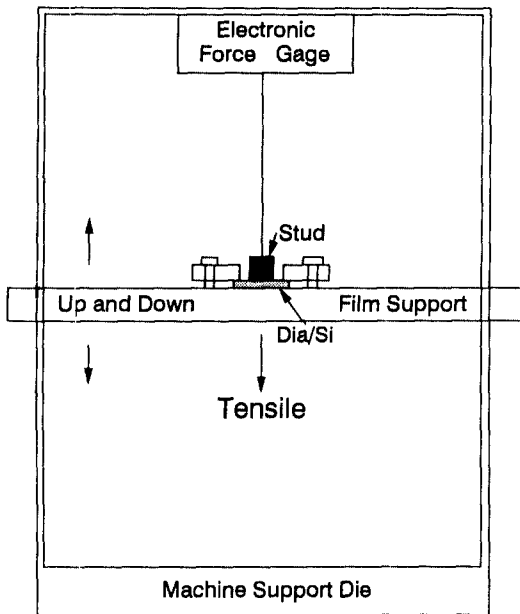


Fig. 3. Scheme of Pull tester.

인위적인 스크래치가 존재하며, 이 내부에는 다이아몬드가 존재하므로 구하여진 SiC층 농도분포에서 순수 탄소에 해당하는 농도분포가 존재한다. 그리하여 각 박막에서 구한 SiC 농도 분포에서 일정량을 추출하므로써 상대적인 농도분포를 구하였다. 이때 깊이에 따른 SiC층 분포는 이 추출과정과 무관하다.

2.4. Pull Test에 의한 접합강도

박막 계면강도는 기판과 박막 사이의 계면에서 형성되는 계면층(Interfacial Layer)에 크게 의존하며 기구(Mechanism)는 5가지로 대별[27, 28]할 수 있다. 첫째는 기계적 상쇄(Mechanical Interlocking)이다. 기판표면의 원자 스케일(Atomic scale) 크기 이상인 요곡에 의한 접착기구로써 계면강도에 매우 중요한 역할을 한다. 둘째는 물리적 흡착(Physisorption)기구이다. 반데르발스 힘에 의한 것으로써 계면강도에 미치는 영향은 매우 적다. 셋째는 화학적 흡착(Chemisorption)기구로써 수 eV/atom 정도의 접착에너지를 가진다. 넷째는 화학적 결합(Chemical bonding)기구이다. 이것은 기판재료와 박막재료가 화학적 반응을 하여 다른 형태의 상(Phase)이나 화합물(Compound)을 형성하는 것으로써 계면강도에 큰 영향을 미친다. 다섯번째는 상호확산(Interdiffusion)기구이다. 원자가

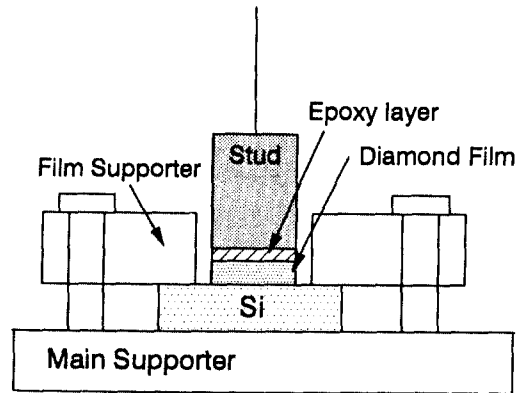


Fig. 4. Specimen loading part of Pull tester.

계면을 이동하여 서로 다른 층으로 확산하는 것이다. 접착 강도 측정은 현재까지 알려진 방법 중에서 가장 신뢰성이 있는 풀 시험(Pull test)[29-32]를 실시하였으며 Fig. 3과 같다. 이 방법은 비교적 넓은 면적에 대하여 접착력을 측정할 수 있는 방법이며, 동일 조건하에서 비교측정에 가장 효율적인 방법이다. Fig. 4는 박막의 고정부분을 자세하게 나타낸 것이며 박막을 스텐드 위에 올려 놓고 고정시킨 후, 다이아몬드 박막 위에 스테인레스 강으로 만들어진 일정 단면적의 스테드(Stud)를 접착시킨 후 경화시킨다. 이때 접착제는 에폭시계를 사용하며 본 실험에 사용된 스테드의 단면적은 28.26 mm^2 인 원형봉이고, 다이아몬드 박막과 접하게 되는 부분은 평탄하고 거울면으로 연마된 것이다. 스테드에는 삼각대를 조립시켜 전자힘계이지(Electronic force gage)에 연결시킨다. Si 기판으로부터 다이아몬드를 파괴시키기 위하여 스텐드 하부에 하중을 가한다. 가해지는 힘은 전자힘계이지에 나타나며, 박막의 최대 파괴응력은 계면에서 파괴직전에 나타난다. 이때에 전자힘계이지, 스테드, 가해지는 수직하중은 정확하게 일직선이 되도록 한다. 계면 접합강도(σ)는 힘/단면적으로 직접 구해진다. 에폭시 접착제를 이용하여 접착할 때는 투과형전자현미경의 시료 제작에서와 같이 하중하의 진공 중에서 실시하며 단면적의 변화가 야기될 수도 있으므로, Fig. 4에 나타난 것처럼 스테드 주위 부분의 박막층은 완전하게 제거하였다. 결국, y축 방향의 일축 하중에 대하여 박막의 x축 방향으로 가해지는 응력요소를 제거하였으며, 이러한 방법에 의하여 A, B, C, D 4개 박막의 계면강도를 측정하였다.

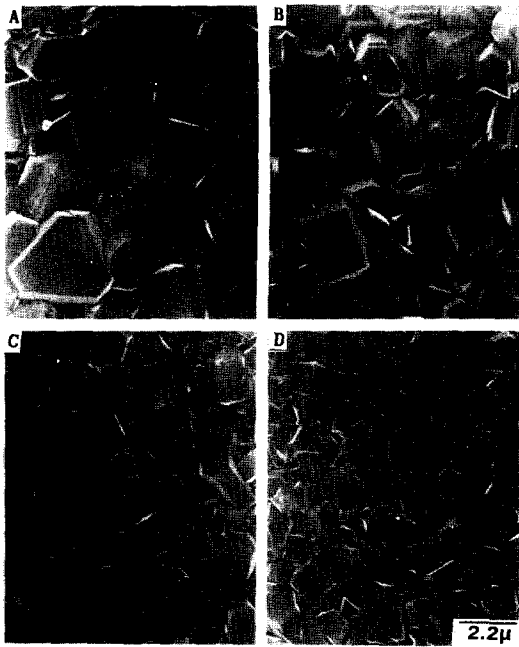


Fig. 5. Surface morphologies of the diamond thin films grown as the potentials increases. A=Film (A), B=Film (B), C=Film (C), D=Film (D).

2.5. 표면의 관찰 및 X-선 맵핑

각 박막에 대하여 풀 시험을 행한 후 다이아몬드 박막의 파괴양상 및 표면의 상대적인 성분 분포를 조사하기 위해 주사형전자현미경을 이용하여 표면 관찰 및 X-선 맵핑(X-Ray Mapping)을 실시하였다. 표면의 X-선 맵핑을 실시하므로써 각 박막의 파괴가 발생된 부분을 조사하고, 이의 결과를 오제이전자분석기의 결과와 비교 검토하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 성장층의 표면 및 단면

Fig. 5와 Fig. 6은 기전력이 20~200 V 증가에 따라 성장된 다이아몬드 박막의 표면 및 단면을 나타낸다. Fig. 5에서 보면, 기전력 20 V 경우(A)가 200 V(D)에 비하여 결정립자 크기가 크다. 80 V 경우(B)는 20 V 경우(A)에 비하여 결정립자 크기는 비슷하나 작은 결정립자가 산재하고 있다. 140 V(C) 역시 80 V 경우(C)에 비하여 결정립자 크기가 작아 기전력 증가에 따라 결정립 크기가 감소한다. Fig. 6에서 보면, 기전력

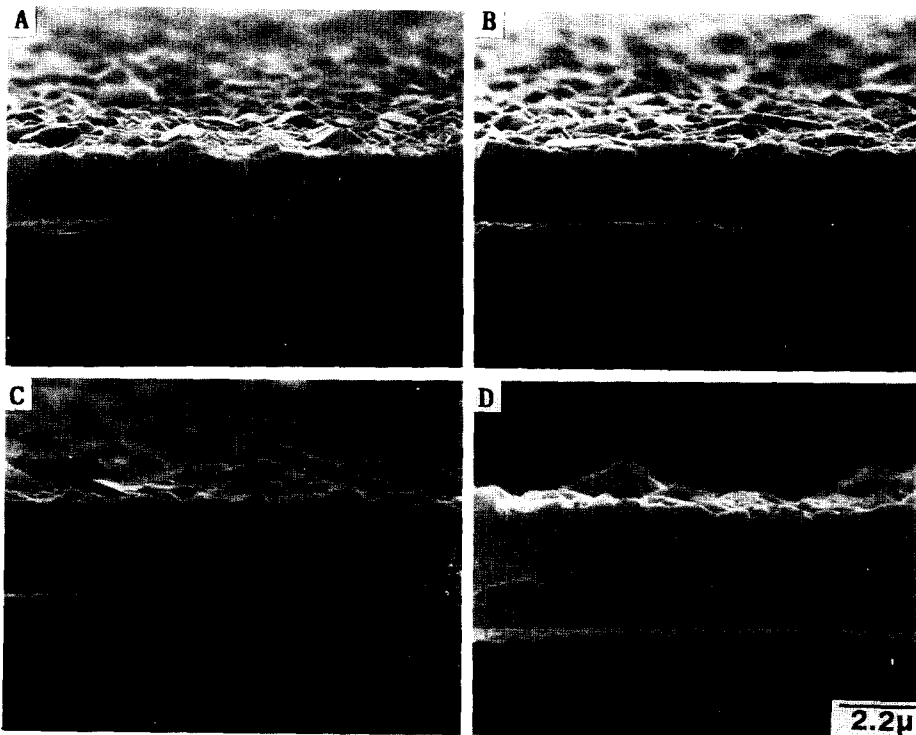


Fig. 6. Crosssectional views of diamond thin films in Fig. 5.

20 V 경우의 성장두께(A)와 기전력 80 V 경우의 성장두께(B)는 약 1.90 μm 로써 비슷하지만 140 V 경우(C)에는 2.9 μm , 200 V 경우(D)에는 4.2 μm 로써, 기전력 200 V 경우는 기전력 20 V 경우에 비하여 약 2.2배 두껍다. 이러한 이유는 기전력 증가에 따라 나타나는 3가지 현상 중 2가지 효과[33-35]에 기인된다고 사료된다. 즉, 첫째 음 활성화탄화수소 이온 또는 음수소 이온들이 Si 기판으로 인력(Attraction) 증가, 둘째 필라멘트에서 발생된 열전자의 에너지 증가에 따른 전자 충격(Electron Bombardment) 증가, 셋째 활성화탄화수소 이온에너지 증가에 따른 활성화탄화수소 이온(C_mH_n^-)이 Si 기판으로 이온 침투(Ion Impringement) 증가 등이 나타난다. 이 중에서 첫번째 및 두번째 효과가 다이아몬드 박막의 핵생성 및 성장에 관련된 다. 즉 기전력 증가에 따라 활성화탄화수소 이온이 Si 기판으로의 인력(Attraction) 증가 때문에 활성화탄화수소 이온 농도가 증가하고, 전자충격에 의해 Si 기판 위에서 CH_4 분해가 가속됨에 따라 활성화탄화수소 이온 농도가 증가한다. 이러한 농도 증가의 결과로 단위면적당 핵생성 속도가 증가하여 결정립 크기가 감소하고 성장속도가 증가[36]하므로써 성장두께 역시 증가한다.

3.2. 다이아몬드/Si 계면의 SiC층 형성

Fig. 7은 성장중 기전력이 200 V인 D박막의 고분해능투과형전자현미경 사진이다. 우측의 Si와 좌측의 다이아몬드 사이에 폭이 약 10 nm의 SiC층이 생성되어 존재함을 알 수 있다. 그러나 Fig. 7의 계면에 생성된 SiC층은 어떤 하나의 다이아몬드 결정립/Si에서 관찰된 것으로써, D박막의 다른 구역 및 다른 다이아몬드 결정립/Si 계면에서는 형성되는 SiC층의 폭이 다소 차이가 있다고 사료된다. 그리고 다이아몬드 박막의 기계적, 광학적, 반도체 성질은 전체 다이아몬드/Si 계면에서의 SiC 농도 및 깊이 분포에 의존[4-6]한다. 그리하여 오제이전자분석기를 이용하므로써 기전력 증가에 따라 전체 계면에서 생성되는 SiC의 농도 및 깊이의 평균 분포를 종합적으로 조사하였다.

3.3. 이온 침투(Impringement) 증가에 따른 SiC층 깊이 및 농도의 변화

20~200 V까지의 기전력 증가에 따라 성장된 A, B, C, D 각 다이아몬드 박막에 대하여 탄소와 화학결합이

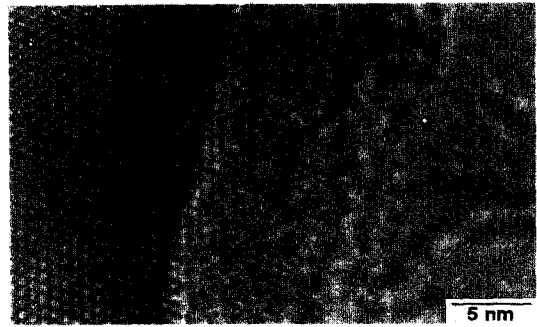


Fig. 7. HRTEM image of interface structure between diamond thin film (D) and Si. SiC intermediate layer can be seen.

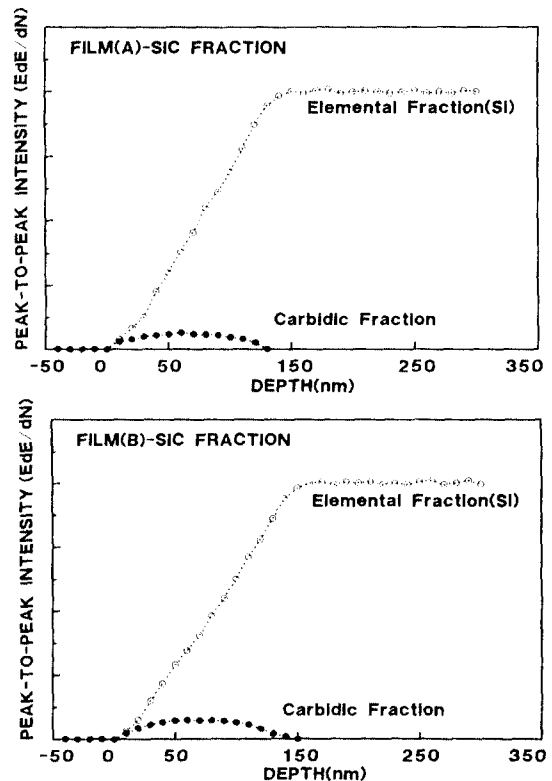


Fig. 8. SiC fractions and elemental fractions of Si in film (A) and film (B) around interfaces determined by AES.

알된 Si와 탄소와 화학결합을 하여 화합물(Compound)로 생성된 SiC층 깊이 및 상대적인 농도분포는 Fig. 8, 9와 같다. Fig. 8에서 나타나듯, A박막의 경우는 0~140 nm까지의 계면부에서 미량의 SiC가 존재하고, B박막의 경우도 Si내의 0~150 nm까지 SiC가 생성

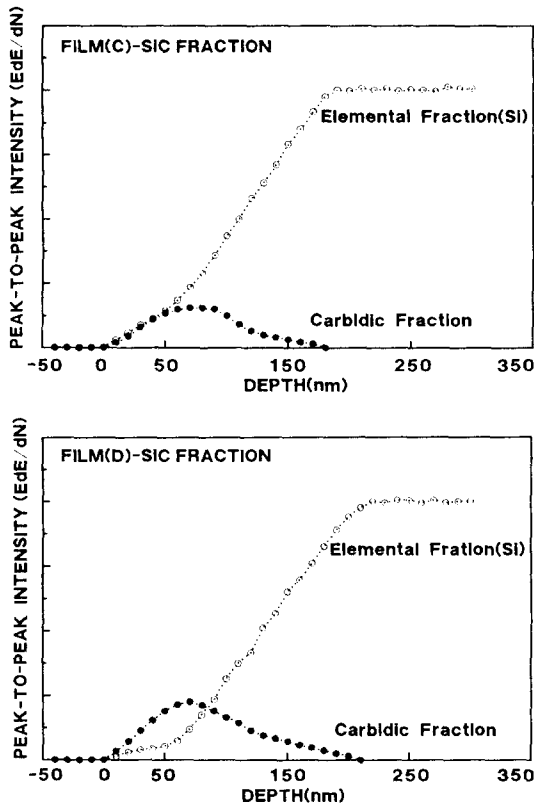


Fig. 9. SiC fractions and elemental fractions of Si in film (C) and film (D) around interfaces determined by AES.

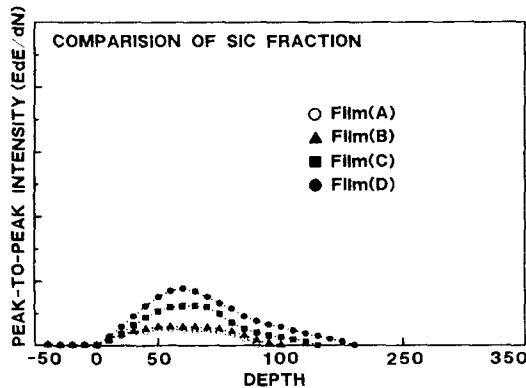


Fig. 10. SiC fractions of all the films (A, B, C, D) around interfaces acquired from Fig. 8 and Fig. 9.

되었으나 미량이 존재한다. Fig. 9에서 보면 C박막은 Si내의 약 165 nm까지 SiC가 형성되었으며 농도분포는 A, B에 비하여 증가되었다. D박막은 0~175 nm

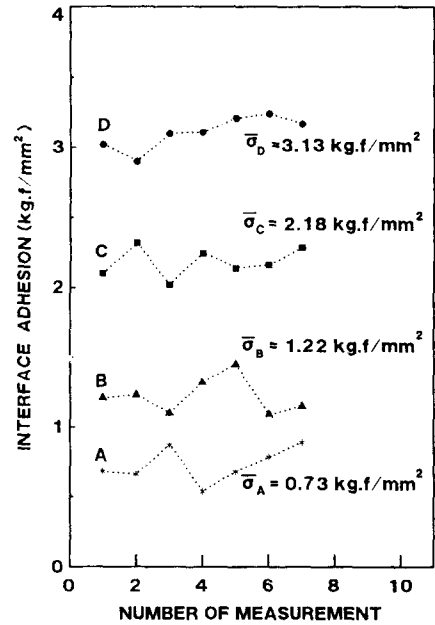


Fig. 11. Interface adhesions of all the films (A, B, C, D) measured by Pull tester.

까지 SiC가 형성되었으며 농도분포는 C 경우보다 높다. Fig. 10은 Fig. 8과, Fig. 9에서 Si내의 SiC 분율만을 나타낸 것으로써 A, B, C, D 각 박막에서 SiC의 농도 및 깊이 분포 차이를 분명하게 알 수 있다. 결국, 기전력이 20 V, 80 V의 경우에는 별다른 차이가 없으나 기전력이 140 V, 200 V로 증가함에 따라 SiC의 농도가 높고 깊이 분포가 깊다. 이러한 이유는 다음과 같다고 사료된다. 기전력이 20 V, 80 V, 140 V, 200 V로 증가함에 따라 반응압력 70 torr에서 측정된 활성탄화수소 이온(C_mH_n) 에너지는 각각 1, 3, 15, 20 eV이다. 이러한 이온에너지 증가[36]에 따라, Si 표면에서 다이아몬드 핵생성이 발생되기 전, 탄화수소 이온들이 Si로의 이온침투(Impringement) 및 침투 후 Si과의 화학적 결합이 증가하여 SiC층 농도 및 깊이가 증가하는 것이라고 사료된다.

3.4. 계면강도 및 파괴

Fig. 11은 풀 시험을 실시하여 구한 각 박막들의 계면강도를 나타낸다. 측정되는 계면강도의 신뢰성 향상을 위하여 각 조건당 7개씩 측정하여 평균값을 취하였다. A, B박막은 강도가 평균 0.73 kg·f/mm² 및 평균 1.22 kg·f/mm², C박막은 평균 2.18 kg·f/mm²,

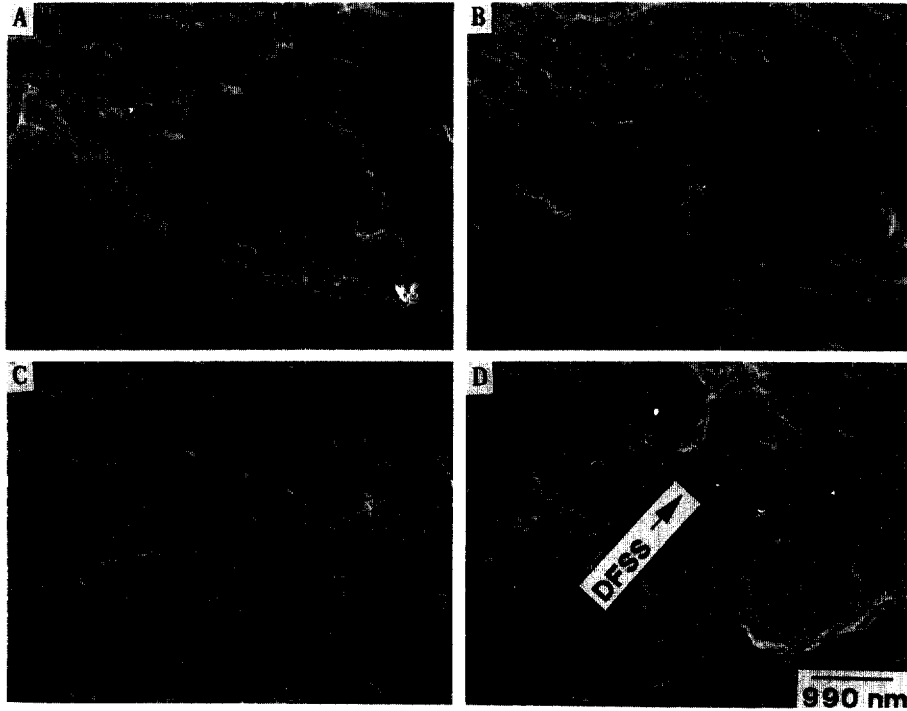


Fig. 12. Fractographs which were observed the fracture surfaces on Si substrates after Pull testing. A=Film (A), B=Film (B), C=Film (C), D=Film (D) (DFSS=Deeply Fractured Si Site).

D박막은 평균 $3.13 \text{ kg} \cdot \text{f}/\text{mm}^2$ 로써 기전력 증가에 따라 증가하였으며 D박막은 A박막에 비해 계면강도가 약 4배 높다. Fig. 12는 계면강도 측정 후 Si 기판 위에서 관찰한 파면이며, Fig. 13은 Si에서 분리되어서 스티드 아래에 접착되어 있는 다이아몬드 박막층에서 관찰한 파면을 나타낸다. 이 두 종류의 파면은 오목과 볼록의 상반된 형상을 나타낸다. Fig. 12에서 나타나듯, A, B, C, D 각각은 결정립과 비슷한 크기의 결정립 흔적을 가지고 있으며 강도가 제일 우수한 D에서는 Si 기판이 깊게 파괴된 부분(DFSS)이 산재한다. Fig. 13에서 보면 계면강도가 가장 큰 D박막에서는 결정립자가 작고 공극이 적어서 박막이 매우 치밀하며[37] C와 D에는 Si 기판이 깊게 파괴되어진 부분(DFSS)의 상대적인 Si 부분이 산재한다. 그러나 계면강도가 가장 적은 A박막에서는 결정립 크기가 크고 상대적으로 B, C, D박막에 비하여 공극율이 가장 높다. 결국, 기전력 증가에 따라 결정립 크기는 감소하는 반면에 박막의 공극율은 감소하여 치밀한 박막을 얻을 수 있다. Fig. 14는 Fig. 13의 파면에서 Si의 X-선 맵핑(X-Ray Mapping)을 실시한 결과이다. A는 성장 중 기전력이 가장

적은 A박막의 경우이고, D는 기전력이 가장 큰 D박막의 경우이다. A박막의 파면에서 검출되는 상대적인 Si량은 D박막의 파면에서 검출되는 Si량에 비하여 매우 적다. 결국 기전력이 낮은 경우는 다이아몬드/Si 계면부분에서 파괴가 발생되고 공극율이 높으며, 기전력이 높은 경우에는 생성되는 SiC층이나 Si 내부에서 파괴가 발생하며 박막의 공극율이 매우 낮다.

성장중 기전력 증가에 따라 다이아몬드/Si 계면강도 증가 및 Si 내부에서의 파괴 원인은 다음과 같다고 사료된다. 첫째, 기전력 증가에 따라 활성탄화수소 이온(C_mH_n) 에너지가 높아짐에 따라 Si내로 탄소이온 침투(Impringement)가 증가되어져서 Fig. 8에서 Fig. 10까지의 오제이전자분석 결과에서 나타나듯 Si내로 탄소 확산 깊이 및 생성되는 SiC층의 농도와 깊이가 깊어진다. 둘째, 형성되는 SiC층은 다이아몬드와 Si 사이의 중간 화합물층(Intermediate compound layer)이다. SiC층이 깊게 형성될수록, SiC층은 격자 불일치도(Lattice mismatch)가 약 50%인 다이아몬드와 Si 사이에서 격자 완충층(Buffer layer) 역할이 가속되어져 다이아몬드/SiC/Si(다이아몬드/SiC

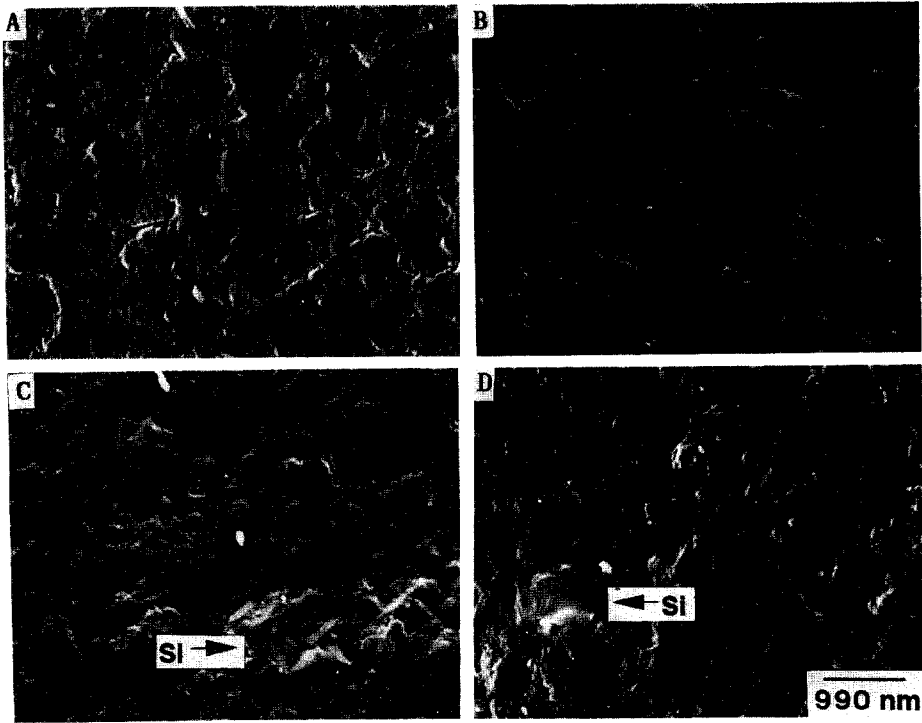


Fig. 13. The fractographs which were observed the fracture surfaces beneath the studs after Pull testing. A=Film (A), B=Film (B), C=Film (C), D=Film (D).

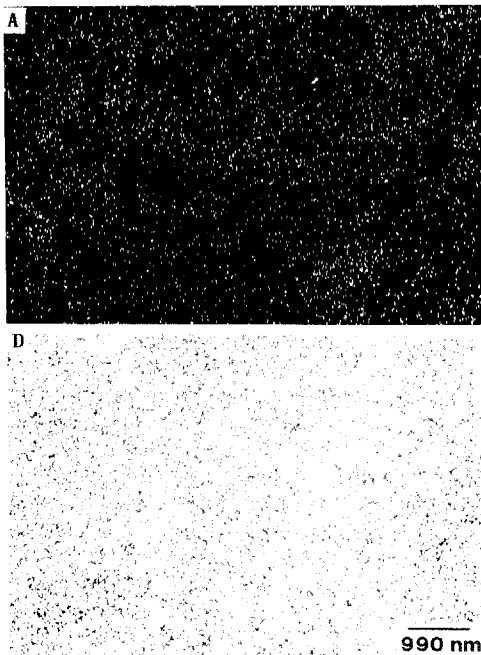


Fig. 14. The results of X-ray mapping against the fracture surfaces. A=Film (A), D=Films (D).

의 불일치도=21%, SiC/Si의 불일치도=24%) 구조가 안정화되어진다. 세째, 다이아몬드/SiC/Si 구조가 안정화되어질수록 감소되는 불일치도에 따라, 상대적으로 계면에서 전위, 적층결함 등의 결함 발생도 감소하여, 국부적으로는 정합계면(Coherent interface) 및 반정합계면(Semi-coherent interface)을 만들게 되는 계면강화로 강도가 증가한다. 네째, 기전력 증가에 따라 생성된 SiC층과 다이아몬드 박막 계면이 강화되면, 상대적으로 취약한 Si부분에서 파괴가 발생한다.

4. 결 론

기전력을 20~200 V로 증가함에 따라 EACVD에 의하여 다이아몬드 박막을 성장한 후 SEM, HRTEM, AES에 의하여 계면 반응부를 분석하고, 풀 시험에 의한 계면강도 측정, 파면관찰 및 파면의 X-선 매핑을 실시한 실험결과 다음과 같은 결론을 구하였다.

1. 기전력 증가에 따라, 활성 C_mH_n 에너지 증가에 따른 C_mH_n 이 Si내로의 침투효과 증가로 다이아몬드/Si 계면에서 SiC이 생성되며 SiC의 깊이 및 농도

분포는 기전력 증가에 따라 증가한다.

2. SiC층 깊이 및 농도분포 증가에 따라 계면은 격자불일치도가 적고, SiC층 이 격자 완충층 역할을 하는 안정된 다이아몬드/SiC/Si 구조로 가속화된다.

3. SiC층 깊이 및 농도분포가 낮으면 계면강도가 낮고 파괴는 다이아몬드/Si 계면에서 발생되며, SiC층 깊이 및 농도분포가 높으면 계면강도가 높고 파괴는 SiC층 또는 Si내에서 발생한다. C_mH_n 에너지가 20 eV인 기전력 200 V의 박막은 1 eV인 20 V의 박막에 비하여 계면강도가 약 4배 우수하다.

4. 성장 중 기전력 증가에 의해 활성탄화수소 이온에너지를 증가시키므로써 계면강도가 높고 공극률이 매우 적은 치밀한 박막을 제조할 수 있으며, 이것은 다이아몬드 박막의 기계적, 광학적, 반도체 성질을 이용한 응용한계를 매우 넓게 하리라고 사료된다.

참고문헌

1. D. Ugolini, J. Eitle, P. Oelhafen and M. Wittmer, *Appl. Phys.* **A48**, 549 (1989).
2. A. Grill, B. Meyerson and U. Patel, *J. Matter. Res.* **3**, 214 (1989).
3. P. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Solid Films* (Krieger, New York), 503, 1977.
4. M. Wittmer, D. Ugolini, J. Eitle and P. Oelhafen, *Appl. Phys.* **A48**, 559 (1988).
5. A. H. Lettington, *Amorphous Hydrogenated Carbon Films*, Wiley, 297 (1987).
6. D. W. Bullett and W. G. Dawson, *Vacuum* **38**(415), 385 (1988).
7. J. M. E. Harper, J. J. Cuomo, R. T. Gambino and H. R. Kaufman, *Ion Bombardment Modification of Surfaces*, Kelly, 127 (1984).
8. J. E. Green and S. A. Barnett, *J. Vac. Sci. Technol.* **21**, 285 (1982).
9. J. Cuomo, J. M. E. Harper and C. R. Guarnieri, *J. Vac. Sci. Technol.* **20**, 349 (1982).
10. D. W. Hoffman and J. A. Thornton, *Thin Solid Films* **40**, 355 (1977).
11. J. A. Thornton and D. W. Hoffman, *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, 203 (1981).
12. J. A. Thornnyon and D. W. Hoffman, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**, 576 (1985).
13. M. Wittmer, D. Ugolini and P. Oelhafen, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 4, 1256 (1990).
14. A. Bubbenzer, B. Dischler, G. Grandt and P. Koidal, *J. Appl. Phys.* **54**, 2590(1983).
15. K. Enke, *Thin Solid Film* **80**, 227 (1981).
16. C. R. Wie, J. Y. Tang and T. A. Tombrello, *Vacuum* **38**, 157 (1988).
17. K. Kurihara, K. Sasaki, M. Gawarada and N. Goshino, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 437 (1988).
18. Yasyukio, Kazuaki Kurihara, Yumiko Sawamoto and Toshiyuki Kitahoji, *Appl. Phys. Lett.* **60**(2), 172 (1992).
19. Gelhan, Amaratunga, Andrew Putnis, Kim Clay and William Wilne, *Appl. Phys. Lett.* **55**(7), 634 (1989).
20. C. H. Chardfield, R. Haubner and B. Lux, *J. Mat. Sci. Lett.* **8**, 1188 (1989).
21. Masayoshi Tarutani, Yoshizo Takai and Ryuichi Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L1305 (1992).
22. P. Sander, U. Kaser, M. Altebockwintel, R. E. Sah and P. Koidl, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**(4), 1470 (1987).
23. F. Boszo, M. Trenary and M. Trenary, *J. Vac. Sci. Technol.* **A2**, 1271 (1984).
24. P. Sander, W. Storm and L. Wiedmann, *J. Vac. Sci. Technol.* **B7**(3), 517 (1987).
25. D. Briggs and J. C. Riviere, *Practical Analysis by Auger and X-Ray photo electron Spectroscopy* (Wiley), 119 (1983).
26. C. Plog and A. Benninghoven, *Sur. Sci.* **67**, 565 (1977).
27. T. R. Hull, J. S. Colligon and A. E. Hill, *Vacuum* **37**, (3/4), 327 (1987).
28. B. N. Chapman, *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, 1 (1974).
29. Charles Weaver, *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 232 (1975).
30. M. T. Cangier, *Thin Solid Films* **117**, 143 (1984).
31. A. Kikuchi, S. Baba and A. Kinbara, *J. Vac. Sci. Japan*, **2**(1), (1988).
32. A. Kinbara, S. Bara and A. Kikuchi, *J. of Adhesion Sci. Technol.* **2**(1), (1988).
33. D. J. Stirland, *Appl. Phys. Lett.* **8**, 326 (1966).
34. Atsuhito Sawabe and Tadano Inuzuka, *Thin Solid Film* **137**, 89 (1986).
35. Y. H. Lee, G. H. Ma and K. T. Bachmann, *Mat. Res. Symp. Proc.* **162**, 119 (1990).
36. Edward N. Farabaugh and Albert Feldman, *Mat. Res. Sci. Proc.* **162**, 127 (1990).
37. P. Koidl, S. Domitz and C. Angus, *Plasma Deposited Thin Films*, Cleveland, 287 (1986).
38. 最新 タイアモンド薄膜技術, 総合技術 Center, 190 (1990).