

HFCVD 방법을 이용한 다이아몬드 박막 증착에서의 Bias 효과

권민철 · 박홍준 · 최병구*

동아대학교 물리학과

*단국대학교 과학교육학과

(1997년 9월 18일)

Bias effect for diamond films deposited by HFCVD method

Mincheol Kweon, Hongjun Bark, and Byoungkoo Choi*

Department of Physics, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea

*Department of Science Education, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

(Received September 18, 1997)

요 약 - HFCVD(Hot Filament Chemical Vapor Deposition)방법을 이용한 다이아몬드의 핵생성과 성장에 있어서, 인가한 직류 bias를 변수로 하여 핵생성 밀도와 증착율의 변화를 조사하였다. 반응압력 20torr, 메탄농도 1.0%, Filament 온도 2100°C 그리고 Substrate 온도 980°C에서 증착 단계를 핵생성기와 성장기로 구분하고 각 단계마다 bias의 방향과 크기를 다르게 인가하면서 다이아몬드 박막을 증착하였다. Negative bias는 핵생성기에는 핵생성을 촉진시키지만 성장기에도 계속 인가하면 결정입자의 지속적인 성장을 방해하고 결정 구조를 비다이아몬드 성분으로 변화시키는 작용을 하여 박막의 morphology에 좋지 않은 영향을 주었다. Positive bias는 핵생성기와 성장기에서 모두 CH₄의 분해를 촉진시킨 결과 증착율의 향상을 가져왔다. 따라서 다이아몬드 박막의 증착시 핵생성기에서는 negative bias를 인가하고 성장기에서는 positive bias를 인가하는 것이 핵생성 밀도와 증착율의 향상에 효과적인 것으로 조사되었다.

Abstract - We investigated a bias effect for diamond films deposited by a HFCVD(Hot Filament Chemical Vapor Deposition) method using a methane-hydrogen gas mixture. During deposition total chamber pressure, methane concentration, filament temperature and substrate temperature was 20 torr, 1.0%, 2100°C and 980°C respectively. Also DC bias was applied during both the nucleation stage and the growth stage systematically. We found that negative bias enhanced the nucleation density at the nucleation stage, but it made a bad influence on the morphology of films at the growth stage. Positive bias enhanced the growth rate and resulted in a good morphology of films. Therefore we concluded that it was effective to apply the negative bias during the nucleation stage and then to switch into the positive bias during the growth stage in the fabrication of diamond films.

1. 서 론

기계적 성질이 우수하여 내마모 절삭 공구로 사용되기 시작하였던 다이아몬드는 전기적, 열적, 광학적, 화학적 및 음향적 특성 또한 뛰어나 산업의 여러 분야에 응용될 수 있는 신소재로서 주목을 받아 왔다. 특히 다이아몬드는 지금까지 반도체 소자 재료로 많이 사용되고 있는 silicon 보다 band gap energy(5.45 eV)와 carrier 이동도(1600~2200 cm²/volt·sec), 열전도도(20W/cm·K)

[1]가 크기 때문에 발열 밀도가 높은 고온 작동 반도체 소자[2,3]에 효과적으로 이용될 수 있으며, 광투과성이 우수하여 laser window나 보호막 등으로 사용 가능하고 절연체이지만 알맞게 도핑 되면 반도체의 성질을 갖는 장질들로 인하여 최근에는 고부가가치의 반도체 소자에 응용하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다.

다이아몬드를 반도체 소자와 같은 전자 재료[4]로 이용하기 위해서는 silicon 단결정과 같은 형태로 제조할 수 있는 방법이 필요하나 현재의 수준으로는 이러한 단

결정 성장은 불가능하다. 따라서 혼합기체를 활성화시켜 미세한 입자를 생성한 후, 박막의 형태로 코팅 할 수 있는 기상 합성법(Vapor Synthesis Method)이 제시되어 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 결과 HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition)[5], MWPE (Microwave Plasma Enhanced) CVD[6], RF(Radio Frequency) PECVD[7], DC(Direct Current) PECVD[8] 등이 대표적인 방법들로 제시되고 있으며, 최근에는 이러한 여러 가지 방법을 혼합하여 다이아몬드 성장 속도의 향상과 증착 면적을 넓히는 연구가 진행 중이다. 이 중 HFCVD법은 재현성은 다소 떨어지지만 제조 시에 증착 변수들을 비교적 독립적으로 조절할 수 있고 필라멘트를 여러 개로 하여 증착 면적을 넓힐 수 있으며 bias를 인가하여 증착율을 향상시킬 수 있는 경제적인 장점이 있다.

일반적으로 CVD법에 의한 다이아몬드 증착 과정은 잠복기, 핵생성기, 성장기의 3단계로 구분 할 수 있다. 초기 단계인 잠복기에서는 증착은 이루어지지 않지만 수 분 동안 핵생성 환경을 용이하게 만들어 준다. 다음 단계인 핵생성기에는 기판의 활성화된 부위에 작은 크기의 다이아몬드가 불연속적으로 분포하게 되고, 이후 개개 다이아몬드 핵들의 크기가 점차 증가하여 연속된 막으로 성장하는 성장기를 거치게 된다. 다이아몬드 박막의 성질을 크게 좌우하는 단계가 바로 핵생성기라 할 수 있다. 핵생성 밀도가 낮은 조건에서 증착한 경우에는 입자들이 고립되어 형성되며, 성장한 각 입자들은 비록 좋은 결정 상을 이루지만 핵의 크기가 상대적으로 크기 때문에 이들이 모여 막을 이루게 되면 표면의 요철이 심한 다결정 상을 형성하게 된다. 따라서 반도체 소자와 같은 미세한 기판에 균일한 증착을 하기에는 적합하지 않다. 그러므로 표면이 편평한 막을 얻기 위해서는 핵생성기에 밀도를 높여 증착시키는 방법이 필요하지만, 아직 핵생성 과정의 정확한 메커니즘이 확립되어 있지는 않으므로 이에 대한 연구가 요구되고 있다. 이러한 방법의 한 예로서 bias를 인가하여 다이아몬드를 증착 하는 방법이 있다. Lee *et al.*[9]은 HFCVD 장치에 bias를 인가하여 실험하였는데, 높은 전류가 흐르면 박막의 질이 좋지 않다고 보고했으며, Chen *et al.*[10]은 (-) bias를 인가하여 (100), (111)면으로 orient된 박막을 조절하여 얻을 수 있다고 보고하고 있다. 또한 Sanchez[11]는 (-) bias를 계속 인가하면 표면의 morphology와 결정 구조에 좋지 않다고 발표하였다. 이들의 연구보고를 종합해 볼 때 bias의 효과가 서로 다르게 나타나는 원인은 증착

시 인가하는 bias가 어떤 시점을 기준으로 전혀 다른 효과를 보여주는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 bias를 효과적으로 인가하기 위해서는 박막의 증착과정을 그 시점을 기준으로 구분하고 각 단계마다 bias의 방향을 달리하였을 경우에 나타나는 현상을 관찰하는 연구가 필요하다. Bias를 인가한 경우에 나타나는 증착양상을 연구한 예는 많지만 이들은 모두 증착과정에서 계속 bias를 인가하였거나 일정 시간 경과 후에는 bias를 인가하지 않은 실험이었다. 또한 Microwave system을 이용하여 핵생성기와 성장기로 구분하여 실험한 보고[12]도 있지만 이것 역시 bias를 달리한 것은 아니며 단지 power를 핵생성기 보다 성장기에 증가시켜 행한 실험이었다. 특히 HFCVD법에서 bias를 핵생성기와 성장기에 달리 인가하여 그 현상을 연구한 예는 아직 없다.

따라서 본 실험에서는 다이아몬드 박막 증착시 입자가 생성되는 과정과 생성된 입자가 성장하는 과정을 핵생성기와 성장기로 구분하고, 각 단계마다 bias의 방향을 다르게 인가하여 증착하고자 한다. 증착된 시료의 특성은 SEM, Raman과 XRD 데이터로서 비교, 분석하여 HFCVD법에서 bias가 핵생성 밀도와 성장률에 미치는 효과를 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

Fig. 1은 다이아몬드 박막을 증착하기 위하여 본 실험에서 사용한 HFCVD장치의 개략도 이다. 반응실의 압력은 미세 밸브로서 조절하고, 반응 가스의 유량은

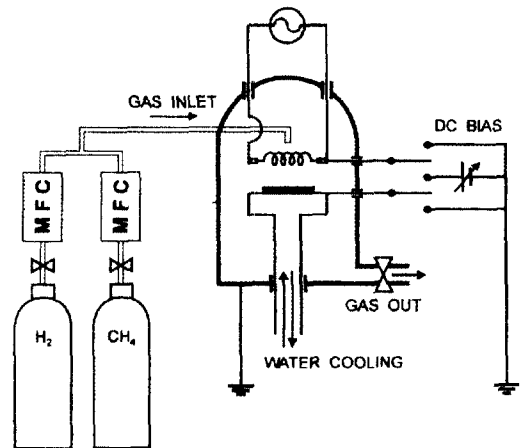


Fig. 1. Schematic diagram of HFCVD system.

MFC(Mass Flow Controller)로 제어한다. 반응 기체를 활성화하기 위한 텅스텐 필라멘트의 온도는 광고온계(Pyrometer, CHINO IR-AH)로 측정하면서 step motor를 이용하여 원하는 값으로 제어한다. 시료를 놓는 기관 홀더의 온도는 내부에 냉각수를 흘려서 조절하고 K형 열전대를 이용하여 측정하였다.

다이아몬드를 증착할 기관으로는 n형 Si-wafer (100)을 $8 \times 8 \text{ mm}^2$ 의 크기로 잘라 직경 $0.1 \mu\text{m}$ 인 다이아몬드 paste로 기관을 연마하고 아세톤, 알코올의 순서로 각각 20분씩 초음파 세척한 다음, HF 10%용액에 5분간 에칭한 후 dry N_2 (99.999%)로 건조시켜 기관 홀더에 얹었다.

먼저 진공실 내의 압력을 rotary 펌프로써 10^{-3} torr까지 배기 한다. 주밸브를 잠근 다음 MFC(MKS, 1259C)를 조절하여 수소가스(99.999%)를 주입하면서 압력 조절용 미세 밸브(by-pass needle valve)를 제어하여 반응 압력을 일정하게 유지한다. 진공실 내의 압력을 Manometer(OKANO POP760)로 관찰하면서 설정치에 도달하면 필라멘트에 교류를 인가하여 원하는 반응 온도로 유지시킨다. 그 다음 MFC(MKS, 1259C)를 이용하여 원하는 유량의 CH_4 를 진공실 내로 유입시킨다. 일정 비의 혼합 가스가 노즐(nozzle)을 통하여 진공실 내로 유입되면 필라멘트에 의해 열분해 되어 기관 위에 다이아몬드 박막을 생성한다. 증착시 박막에 대한 bias 효과를 조사하기 위하여 기관 홀더와 필라멘트에 직류를 인가하고 극성을 변화시키면서 실험하였다. 시료를 장착하는 기관을 기준으로 하여 필라멘트보다 기관에 높은 (+) 전압을 인가한 경우를 positive bias, 필라멘트에 높은 (+) 전압을 인가한 경우를 negative bias로 하였다. 생성된 다이아몬드 박막은 기관 온도, 필라멘트 온도, 반응 압력, 증착시간, 혼합비, 필라멘트와 기관 사이의 거리와 바이어스 등의 증착 조건에 의하여 결정 구조와 구성 성분, 형태 및 입자의 크기가 달라진다. 자세한 증착 조건은

Table 1. Deposition condition of diamond films

Filament temperature	2100°C
Substrate temperature	980°C
Pressure	20 torr
CH_4 in 100 sccm H_2	1.0%
Nozzle-Filament	25 mm
Filament-Substrate	6 mm
Bias Voltage	-300 V~+37 V
Growth time	30 min, 90 min
Substrate material	Si-wafer (n-type, (100))
Substrate treatment	Diamond paste ($0.1 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$)

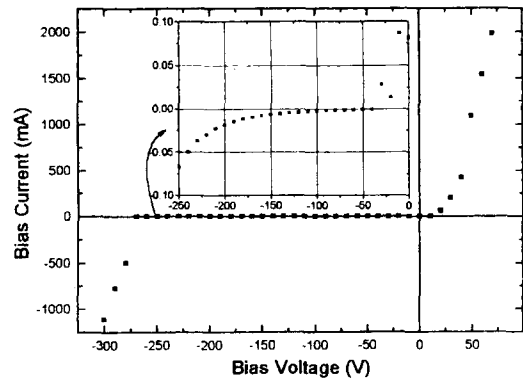


Fig. 2. I-V characteristic curve between filament and substrate.

Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Bias 특성 곡선

Fig. 2는 필라멘트와 기관 사이에 bias를 인가하였을 때 bias current와 bias voltage의 관계 그래프이다. 전류의 방향은 기관에서 필라멘트로 흐를 때를 양의 방향으로 표시하였다. (+) bias 일 때가 (-) bias에 비하여 작은 전압에서도 전류의 양이 많은 것은 substrate에 비해 상대적으로 온도가 높은 필라멘트에서 전자의 방출이 용이하기 때문에 나타난 결과이다.

3.2 SEM

Fig. 3의 (a)는 Table 1의 증착 조건에 따라 생성된 다이아몬드 박막의 SEM 사진이다. 결정 입자의 크기는 약 $1 \mu\text{m}$ 로서 시간당 약 $2 \mu\text{m}$ 의 증착 속도를 보이고 있으며 (100), (111) 등 다이아몬드 고유의 결정면을 나타내고 있다. 다이아몬드가 증착된 위치는 기관의 경면보다는 결합이 있는 스크래치 부분에 선택적으로 증착되는 현상을 볼 수 있다. 이를 확인하기 위하여 스크래치를 내지 않은 같은 종류의 Si 기관에 증착하였을 경우에는 Fig. 3의 (b)와 같이 증착 밀도가 현저히 감소하며, 증착된 위치도 대단히 불규칙하게 분포하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 스크래치 과정에서 생긴 뾰족한 부분이 핵생성시 표면에너지를 감소시키는 장소[13, 14]이거나 혹은 이 부분의 전기장이 다른 부분에 비해 상당히 크기 때문에, 활성화된 탄화수소 이온이 전기력에 의해 선택적으로 끌려가서 핵생성 되는 현상으로도 설명

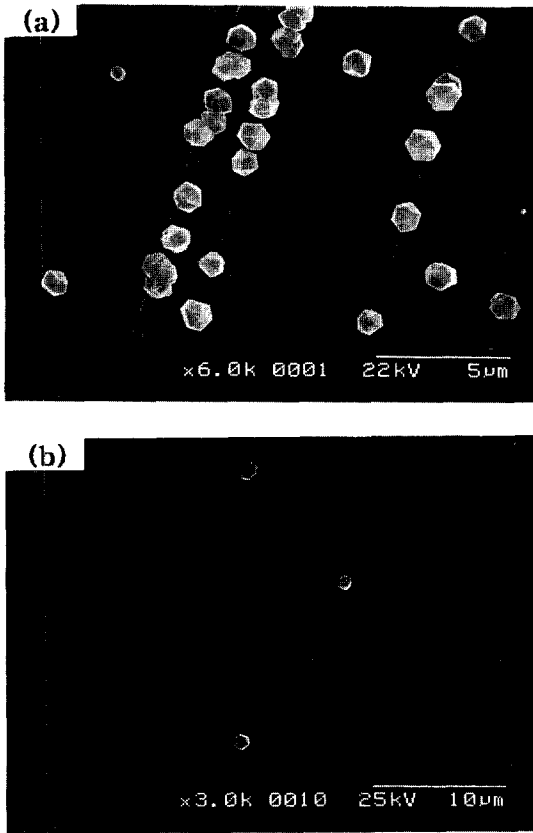


Fig. 3. SEM micrographs of diamond films ($T_f=2100^\circ\text{C}$, $T_s=980^\circ\text{C}$, $P=20\text{torr}$, $\text{CH}_4=1\%$, $t_{\text{dep}}=30\text{ min}$, non-bias) deposited on (a) the silicon substrate scratched with diamond paste (size: $1\ \mu\text{m}$), (b) the non-scratched silicon substrate.

할 수 있다. 한편 이러한 현상이 스크래치 과정에서 생긴 dangling bond와 다이아몬드 seed에 의한 효과라는 견해도 제시되고 있지만, 1000°C 정도의 수소 분위기에서 Si의 격자 결함이 치유된다는 사실과 전처리 과정에서 기판을 연마할 때 다이아몬드 성분이 없는 Al_2O_3 를 사용한 경우에도 비록 밀도의 차이는 있지만 뾰족한 부분에 핵생성이 용이하게 되는 같은 현상이 일어나는 것은 기판의 dangling bond나 seed에 의한 효과가 크지 않다는 사실을 보여주고 있다. 따라서 다이아몬드의 핵생성 과정에서 전기장의 영향도 존재한다는 것을 시사하고 있다. 이러한 전기장의 효과를 조사하기 위하여 필라멘트와 기판 사이에 직류 bias를 인가하여 다이아몬드 박막을 증착할 때 나타나는 박막의 증착양상을 다음과 같은 실험으로 조사하였다.

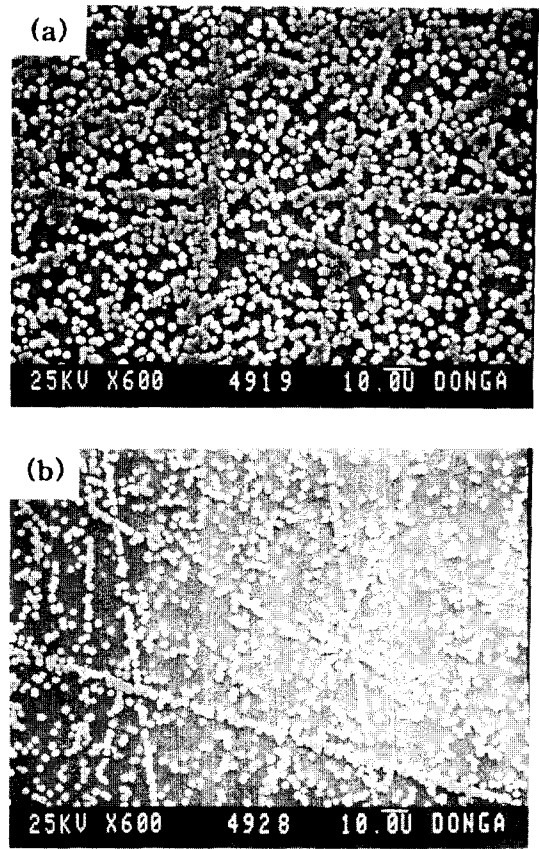


Fig. 4. (a) SEM micrograph of a diamond film deposited without bias for 1 hour after 30 minutes of nucleation stage with $-280\ \text{V}$ (b) SEM micrograph of a diamond film deposited without bias for 1 hour after 30 minutes of nucleation stage with $+35\ \text{V}$.

먼저, 핵생성 초기의 bias 효과를 조사하였다. Fig. 4의 (a)는 초기에 (-) bias를 30분 동안, (b)는 초기에 (+) bias를 30분 동안 각각 인가한 후 bias를 끄고 모두 60분 동안 증착시킨 경우의 SEM 사진이다. 초기에는 (-) bias가 핵생성 밀도의 향상에 조금 더 효과적임을 알 수 있다. 이러한 결과는 (-) bias를 걸어 주었을 경우 (+) 전하를 띤 탄화수소 이온들(CH_3^+ , CH_2^+ , CH^+ , C_xH_y^+ , C^+)이 기판과 충돌하여 기판상에 미세한 결함을 형성하게 되고, 변형된 기판은 Fig. 3의 (a)에서와 같이 핵생성에 효과적인 전기장의 세기가 증가되어 핵생성 밀도가 높아진 것으로 생각된다. 또한 이들 이온은 충돌에 의해 기판 근처에 모여있는 탄화수소들의 수평방향의 운동량을 증가시켜 핵생성을 촉진하는 효과도 있을 것으로 판단

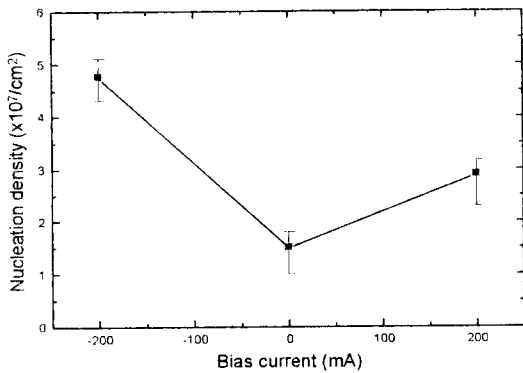


Fig. 5. The relation between nucleation density and bias current.

된다. 반면 (+) bias 일 경우에는 기관으로 흐르는 전류의 대부분이 전자인데, 전자는 운동량이 크지 않아 핵생성에 효과적인 기관 결함을 형성하기 어렵기 때문에 핵생성밀도에 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

Fig. 5는 bias current에 대한 핵생성 밀도의 관계를 그래프로 나타낸 것이다. (+) bias의 경우에도 bias를 인가하지 않은 경우에 비해 밀도가 높은 것으로 나타났는데 이것은 많지는 않지만 음이온의 충돌이 기관에 결함을 형성하는 효과가 있음을 말해준다. 제시된 밀도가 다른 보고에 비하여 수치가 낮은 것은 관찰의 용이함을 위해 전처리과정에서 최소한의 스크래치를 낸 결과이다.

다음에는 성장기에 있어서의 bias 효과를 알아보았다. Fig. 6의 (a)와 (b)는 핵생성기에 모두 bias를 걸지 않고 30분 동안 증착한 후 성장기에 각각 (-)와 (+) bias를 걸어 60분간 증착한 시료의 SEM사진이다. 두 결과를 비교해 보면 성장기에서의 (-) bias는 입자의 크기와 밀도 면에서 비효율적인 것으로 나타났다. 이것은 (-) bias가 비록 핵생성기에서는 밀도 증가에 효과적이지만 성장기에서는 이미 핵생성기에서 형성된 입자의 지속적인 성장에 부정적인 영향을 주는 것으로 생각할 수 있다. 이와 같은 현상을 구체적으로 조사하기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다.

Fig. 7의 (a)는 핵생성기에 non-bias, 성장기에 (+) bias를, (b)는 핵생성기에 non bias, 성장기에 (-) bias, (c)는 핵생성기에 (+) bias, 성장기에 (-) bias, (d)는 핵생성기에 (-) bias, 성장기에 (-) bias를 각각 30분씩 인가하여 증착한 시료의 SEM 사진이다. 성장기에 (-) bias를 인가한 (b), (c), (d)의 경우 입자의 결정상태가 cauliflower의 형태를 이루고 있으며 성장기에 (+) bias를 인가한 (a)의

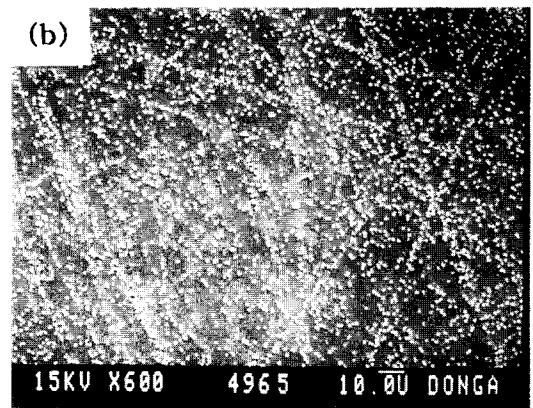
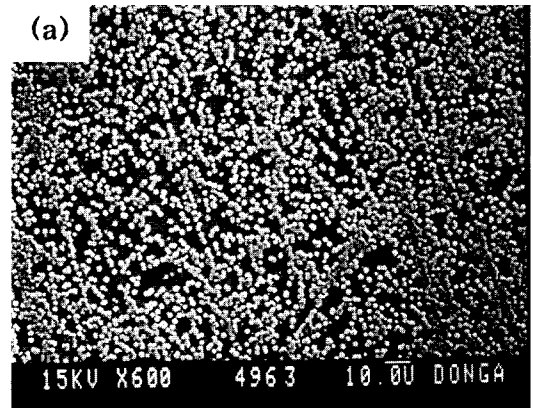


Fig. 6. (a) SEM micrograph of a diamond film deposited with +35 V for 1 hour after 30 minutes of nucleation stage without bias. (b) SEM micrograph of a diamond film deposited with -290 V for 1 hour after 30 minutes of nucleation stage without bias.

시료에 비해 좋지 않다. 이것은 성장기의 (-) bias는 형성된 입자의 성장을 저해하는 부정적인 영향을 준다는 위의 실험 결과를 확인 시켜주고 있다. 또 한가지 중요한 결과는 (b), (c), (d)의 경우 시료표면에 생성된 입자 사이에 그 수에 있어서는 차이가 있지만, 작은 크기의 입자가 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 (a)의 결과와 비교해 볼 때 성장기에 (-) bias를 인가한 결과로 이미 형성된 핵이 성장하는 단계에서도 기관의 다른 부분에서는 (-)bias에 의한 핵생성이 어느 단계까지의 일어나고 있음을 말해준다. 특히 (d)의 경우, 작은 입자가 형성된 현상은 (b)의 경우와 같지만 그 수가 상대적으로 대단히 적은 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 성장기에서도 계속 (-) bias를 인가하면 이미 핵생성기에 형성된

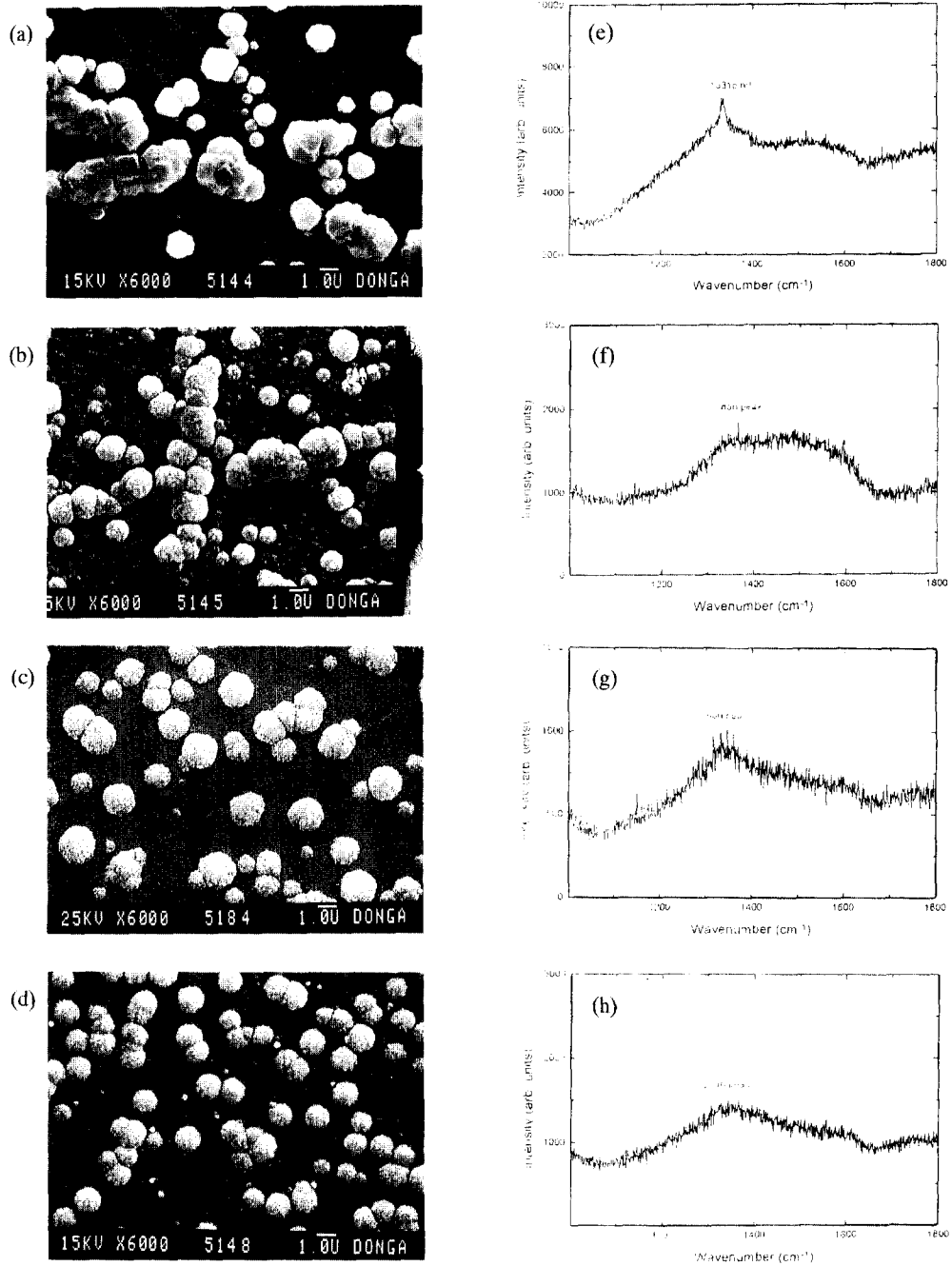


Fig. 7. (a)~(d) SEM micrographs and Raman spectra of diamond films deposited under different bias conditions during the nucleation stage and the growth stage.

Fig.	Nucleation Stage ($t_{dep}=30$ min)	Growth Stage ($t_{dep}=30$ min)
(a), (e)	non	positive
(b), (f)	non	negative
(c), (g)	positive	negative
(d), (h)	negative	negative

작은 입자의 형성 자체를 방해하는 것으로 보인다. 만약 (-) bias를 계속 인가하는 것이 밀도 향상에 도움이 된다면 이러한 결과는 나오지 않을 것이다. 따라서 (-) bias는 초기에는 핵생성을 촉진 시켜 밀도를 증가시키지만 계속 인가하게 되면 이미 형성된 입자의 표면에 양이온이 충돌하여 결정모양을 cauliflower 형태의 비정질 다이아몬드로 변화시키고 더 이상의 성장을 방해하는 것으로 설명할 수 있다.

Fig. 8의 (a)와 (b)는 핵생성기에 (+) bias의 작용에 대해 조사하기 위한 실험이다. 초기 30분 동안 (a)는 bias를 걸지 않고, (b)는 (+) bias를 건 다음, 이후 60분간 다 같이 (+) bias를 인가하여 증착한 박막의 SEM 사진이다. Non bias의 경우 보다 (+) bias를 인가한 경우에 약 2.5배정도 결정 입자의 성장률이 향상되었는데 이러한

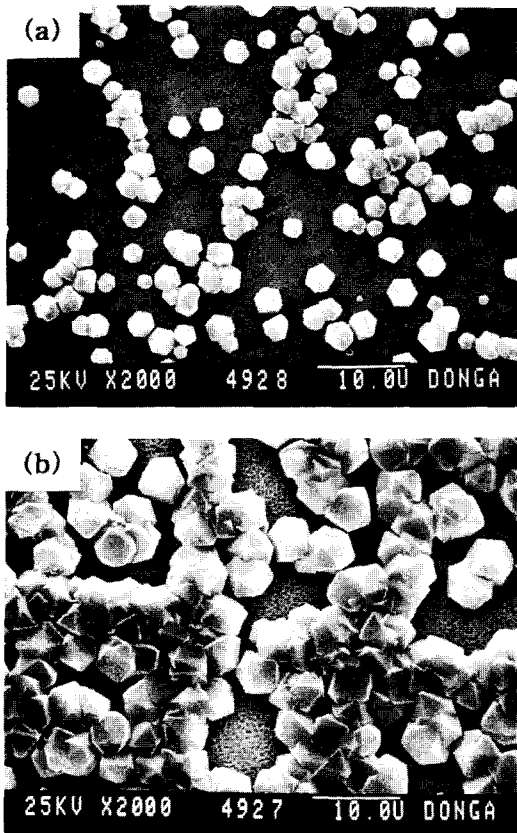


Fig. 8. (a) SEM micrograph of a diamond film deposited with +35 V for 1 hour after 30 minutes of nucleation stage without bias. (b) SEM micrograph of a diamond film deposited with +35 V for 1.5 hours.

현상은 다음과 같이 설명할 수 있다. (+) bias를 인가한 경우 필라멘트에서 방출되어 기판으로 가속되는 열 전자의 수와 에너지가 증가한다. 그 결과 기판 근처에 존재하는 CH_4 의 분해가 촉진되고 많은 양의 활성화 이온이 생성되어 활성화 탄화수소 이온 농도가 증가[15] 되므로 입자의 성장 속도가 향상[16]된 것으로 생각된다. 따라서 (+) bias는 결정 입자의 밀도증가에는 비효율적이지만 성장률 증가에 있어서는 매우 효과적인 것으로 나타났다.

Fig. 9는 핵생성기와 성장기의 구분 없이 (-) bias를 90분간 걸어 준 시료의 SEM사진이다. Fig. 9 (a)를 Fig. 8의 (a), (b)와 비교하여 볼 때 결정입자의 크기가 상대적으로 매우 작으며, 같은 시료의 확대 사진인 Fig. 9 (b)에서는 결정면이 거칠고 입자의 모양이 구형에 가까운 형태를 이루고 있으며 입자의 크기 또한 약 3배정도

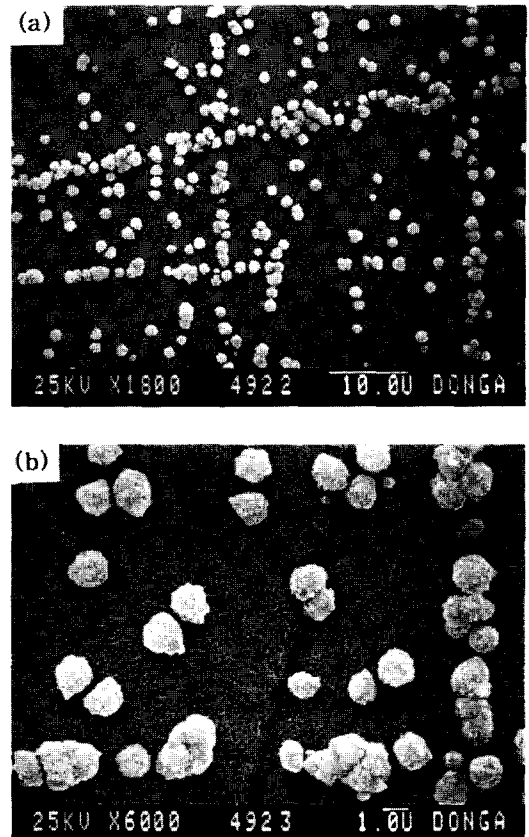


Fig. 9. (a) SEM micrograph of a diamond film deposited with -285 V for 1.5 hours. (b) The magnified picture of (a).

작은 것을 확인 할 수 있다. 이러한 현상은 (-) bias를 성장기에도 계속 인가하면 이미 형성된 다이아몬드 결정 입자의 지속적인 성장을 저해한다는 실험결과와 잘 일치하고 있다. 또한 Fig. 7의 (b), (d)와 비교하여 결정입자 사이에 형성된 작은 입자가 거의 없는 것을 볼 수 있

는데, 이것은 Fig. 7의 (b), (d)에 비해 2배정도 긴 시간 동안 (-) bias를 인가한 결과이다. 그러므로 (-) bias를 인가하는 시간이 핵생성에 있어서 중요한 변수임을 알 수 있다. 따라서 다이아몬드 박막 증착시 핵생성 초기에는 (-) bias, 성장기에는 (+) bias를 걸어 주는 것이 밀도와

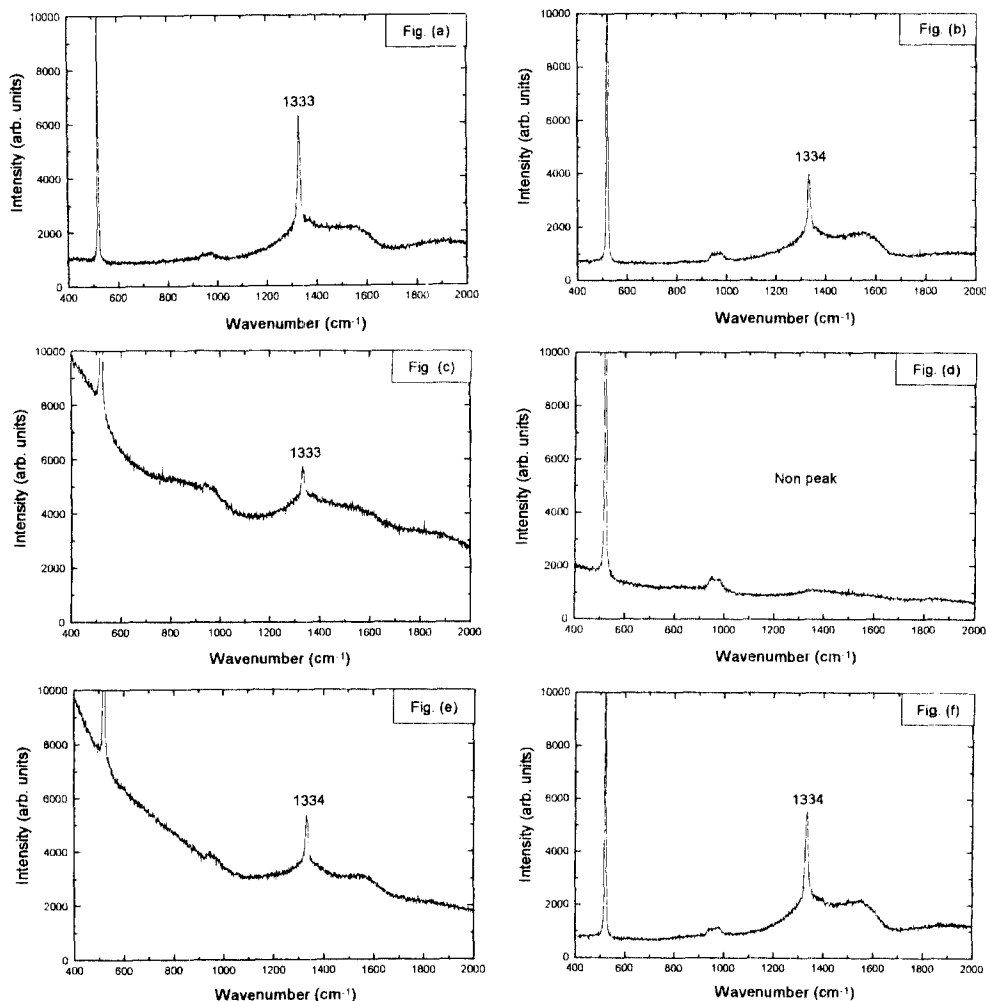


Fig. 10. Raman spectra of diamond films deposited under different bias conditions during the nucleation stage and the growth stage.

Fig.	Nucleation Stage ($t_{dep}=30$ min)		Growth Stage ($t_{dep}=60$ min)	
	V_B	I_B	V_B	I_B
(a)	non	+160 μ A	non	+160 μ A
(b)	non	+150 μ A	+35 V	+200 mA
(c)	-300 V	-200 mA	non	+100 μ A
(d)	-300 V	-200 mA	-300 V	-200 mA
(e)	+35 V	+200 mA	non	+150 μ A
(f)	+35 V	+200 mA	+35 V	+200 mA

성장률을 향상시키고 좋은 결정 구조를 갖게 하는 조건임을 알 수 있다.

3.3 Raman Spectra

Raman spectroscopy는 diamond 내부의 흑연의 존재를 알아내는데 유용한 방법으로 사용되고 있다. 그 이유는 Raman spectroscopy에서는 흑연 peak의 강도가 diamond에 비해 수십배 크게 나타나기 때문에 XRD와 같은 회절로는 알아내기 어려운 미량의 흑연도 확인이 가능하기 때문이다. 천연 다이아몬드는 정확히 99%의 ^{12}C 와 1%의 ^{13}C 으로 구성되어 있는데[17] Raman spectrum에서는 ^{12}C 의 경우 1332 cm^{-1} , ^{13}C 의 경우 1284 cm^{-1} 에서 peak가 나타난다.

Fig. 10의 (a)와 (b)는 핵생성 초기에는 bias를 걸지 않고 증착시킨 후 각각 non bias, (+) bias를 인가하여 증착시킨 Raman spectra 이다. 결과에 의하면 1333 cm^{-1} 과 1334 cm^{-1} 에서 명확한 peak가 나타나는 것으로 보아 박막의 결정 상태와 질이 우수한 것으로 평가된다. 다만 (b)의 경우 1550 cm^{-1} 근처에서 약간의 오름 현상인 넓은 폭의 peak를 관찰 할 수 있는데 이것은 비정질 다이아몬드 peak[18]로서 결정 내에 미량의 흑연이 존재한다는 것을 나타낸다. 이러한 현상은 성장기에 (+) bias를 인가하면 CH_4 의 분해를 촉진시켜 결정입자의 크기를 증가시키는 반면 많은 양의 활성화된 탄화수소이온을 생산하게 되며 그 결과 다이아몬드를 형성하는 과정에서 미처 충분한 에너지를 공급받지 못한 탄화수소이온들이 결정 내에서 비정질의 흑연상태로 존재하게 되어 나타난 것으로 생각할 수 있다. 따라서 (+) bias를 인가하는 것이 bias를 인가하지 않은 것보다 박막의 질적 관점에서 보면 오히려 나쁜 영향을 주는 것으로 생각할 수 있으나 이 부분에 대해서는 인가한 bias의 전압과 전류를 적절한 값으로 조절하고 기판의 온도를 높이는 등의 증착조건을 변화시키면 해결될 문제로서 향후 연구할 계획이다. (c)와 (d)는 핵생성 초기에는 (-) bias를 걸고 증착시킨 후 각각 non bias, (-) bias를 인가하여 증착시킨 Raman spectra 이다. (a), (b)의 결과와 비교하여 볼 때 (c)의 경우에는 1333 cm^{-1} 에서 peak를 볼 수 있으나 (d)의 경우에는 다이아몬드 peak를 전혀 찾아볼 수 없다. 그러므로 성장기에 (-) bias를 인가하면 다이아몬드 생성에 부정적인 영향을 준다는 사실을 확인 할 수 있으며 이것은 SEM 사진과 일치하는 결과이다. (e)와 (f)는 핵생성 초기에는 (+) bias를 걸고 증착시킨 후 각각

non bias, (+) bias를 인가하여 증착시킨 결과이다. 두 경우 모두 1334 cm^{-1} 에서 명확한 peak를 나타내고 있으며, (f)의 경우에 peak가 더 명확함을 알 수 있다. 또한 (f)의 경우는 (b)의 경우와 마찬가지로 1550 cm^{-1} 근처에서 흑연의 peak를 보이고 있다. 그런데 sp^2 bond의 Raman scattering에 대한 efficiency가 sp^3 bond에 비해 약 50배정도 크를 감안할 때, 필름에 포함된 흑연의 양이 그리 많지 않음을 알 수 있다.

Fig. 7 (c)의 Raman data (g)는 (f), (h)와 달리 1330 cm^{-1} 근처에서 약간의 오름 현상만을 발견할 수 있는데 이것은 핵생성기에 형성되었던 다이아몬드 입자의 표면을 성장기에 계속 인가한 (-) bias가 파괴하여 그 구조를 비다이아몬드 성분으로 변화시킨 결과로 해석할 수 있다.

이상의 실험 결과를 종합하여 보면 다이아몬드 증착시 bias의 영향이 밀도와 성장률에 있어서 중요한 변수임을 알 수 있다.

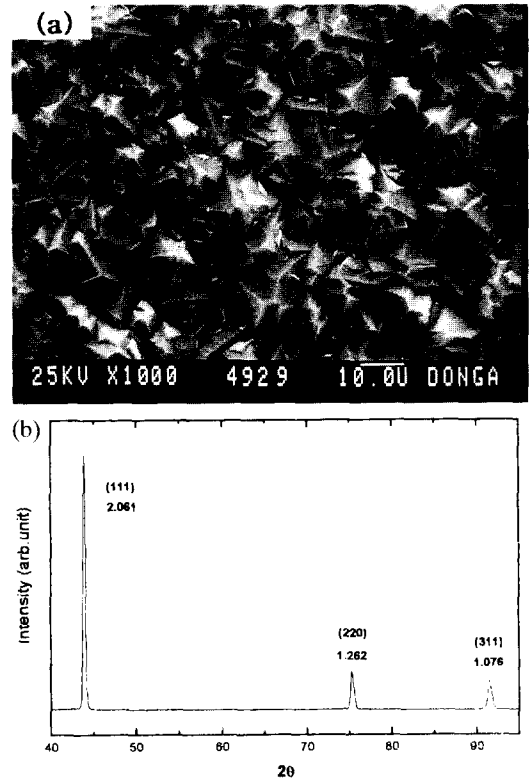


Fig. 11. Diamond film deposited at an optimum condition ($T_s=2100^\circ\text{C}$, $T_c=980^\circ\text{C}$, $P=20$ torr, $\text{CH}_4=1\%$, $t_{\text{dep}}=10$ hrs, Nucleation stage: $V_n=-287$ V, $I_n=-300$ mA, Growth stage: $V_n=+37$ V, $I_n=+300$ mA). (a) SEM micrograph. (b) X-ray diffraction graph.

3.4 XRD

Fig. 11의 (a)는 핵생성밀도와 박막의 성장율을 향상시키기 위하여 본 실험에서 연구한 최적의 조건으로 증착된 다이아몬드 박막의 SEM 사진이다. Fig. 11의 (b)는 Fig. 11(a) 박막의 결정학적 구조를 분석하기 위하여 XRD로 조사한 X-ray 회절도이다. (111), (220), (311)면들의 회절 상이 나타나 있고, 격자면 간격 역시 2.061 Å, 1.262 Å, 1.076 Å으로 이러한 결과는 천연 다이아몬드의 X선 분말 데이터[19-21]와 비교하여 보았을 때 거의 일치함을 알 수 있었다. 이 결과로 보아 박막의 상태가 좋은 구조로 증착되었음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

HFCVD 장치에 직류 bias를 인가하여 다이아몬드 박막을 증착하였다. 다이아몬드 박막의 증착 단계인 핵생성기와 성장기에 있어서 인가한 bias를 변수로 하여 핵생성 밀도와 증착율을 증가시키는 조건을 조사하였다. 실험 결과 (-) bias는 핵생성기에서는 핵생성을 촉진시켜 밀도를 증가시키지만 성장기에서는 이미 형성된 다이아몬드 입자의 표면을 충격 하여 더 이상의 성장을 방해하고 결정 구조를 비다이아몬드 성분으로 변화시키는 등 박막의 morphology에 좋지 않은 영향을 주었다. 반면 (+) bias를 인가한 경우에는 기판 부근에 존재하는 CH₄의 분해를 촉진시킴으로서 핵생성기와 성장기에서 모두 결정입자의 성장률이 향상되고 뚜렷한 결정면을 갖는 등 박막의 morphology에 좋은 영향을 주지만 핵생성 밀도의 증가에는 크게 기여를 하지 않는 것으로 나타났다. 따라서 다이아몬드 박막의 증착시 초기에는 적절한 시간 동안 (-) bias를 인가한 다음 (+) bias로 전환하여 인가하는 증착방법이 핵생성 밀도와 성장률을 향상시키는 최적의 조건으로 조사되었다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 학술연구조성비(물리학 BSRI 96-2452) 및 동아대학교 학술연구조성비에 의하

여 연구되었음을 감사드립니다.

참고문헌

1. K. E. Spear and J. P. Dismukes, *Synthetic Diamond* (1993).
2. C. F. Chen, S. H. Chen, T. M. Hong and T. C. Wang, *Thin Solid Films* **248**, 149 (1994).
3. R. Kalish, *Proceedings of The International Diamond Symposium, Seoul*, 45 (1996).
4. 박태석, 물리학과 첨단기술 **2**(1) 28 (1993).
5. S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka, *J. Mat. Sci.*, **17** 3106 (1982).
6. M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka, *J. Cryst. Growth*, **62** 642 (1983).
7. S. Matsumoto, T. Kobayashi, M. Hino, T. Ishgaki and Y. Moriyoshi, *Proceedings of the 8th International Symposium of Plasma Chemistry, Oxford, England* (1987).
8. T. Inuzuka, *New Diamond* **11**, 8 (1988).
9. Y. H. Lee, P. D. Richard, K. J. Bachman and J. T. Glass, *Appl. Phys. Lett.* **56**(7), 620. (1990).
10. Q. Chen, J. Yang and Z. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1853 (1995).
11. G. Sanchez, M. C. Polo, W. L. Wang, and J. Esteve *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **416** (1996).
12. 백영준, 은광용, 요업학회지 **31**(4), 457 (1994).
13. P. A. Dennig and D. A. Stevenson, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1562 (1991).
14. P. A. Dennig, H. Shiomi and D. A. Stevenson, N. M. Johnson, *Thin Solid Films* **212**, 63 (1992).
15. A. Sawabe and T. Inuzuka, *Thin Solid Films* **137**, 89 (1986).
16. E. N. Farabaugh and A. Feldman, *Mat. Res. Symp. Proc.* **162**, 119 (1990).
17. R. F. Davis, *Diamond Films and Coatings* (1992).
18. L. S. Pan and D. R. Kania, *Diamond: Electronic Properties and Applications*, 211 (1995).
19. K. E. Spear, *J. Am. Soc.* **72**, 171 (1989).
20. 總合 技術セクター, *Diamond thin Film Technology*, 119 (1990).
21. K. Susuki, A. Sawabe, H. Yasuda and T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 728 (1987).