

마이크로웨이브 플라즈마에서 메탄-수소가스로 부터 다이아몬드박막의 화학증착

이길용 · 제정호

포항공과대학 재료금속공학과

(1989년 3월 21일 접수)

Chemical Vapor Deposition of Diamond Film from Methane-Hydrogen Gas in Microwave Plasma

Gill Yong Lee and Jung Ho Je

Department of Materials Science and Engineering, Pohang Institute of Science and Technology

(Received March 21, 1989)

요 약

본 연구에서는 마이크로웨이브 플라즈마 화학증착법을 이용하여 메탄과 수소의 혼합가스로 부터 다이아몬드 박막을 합성하고자 하였다. 이를 위해 2.45 GHz 마이크로웨이브 발생기를 사용해서 마이크로웨이브 플라즈마 화학증착장비를 설계 및 제작하였고, 메탄과 수소의 혼합가스로 부터 실리콘웨이퍼 위에 다이아몬드 박막을 합성하는데 성공했다. 합성된 다이아몬드의 구조에 영향을 미치는 여러 변수들 중에 메탄의 농도(0.6%~10%), 반응 압력(10 torr-100 torr) 및 반응온도(450°C~760°C)를 택하여 이들의 영향을 조사하였다.

ABSTRACT

In this study, it was tried to deposit diamond films from a mixture of CH₄ and H₂ by the microwave plasma chemical vapor deposition(MWCVD). The MWCVD process was designed and set up from the 2.45 GHz microwave generator. And the diamond film was successfully deposited on silicon wafers from the mixture of methane and hydrogen. The microstructures of the deposited diamond films were studied by using the following deposition variables. (a) methane concentration(0.6-10%), (b) reaction pressure(10-100 torr), and (c) the substrate temperature(450-760°C).

1. 서 론

다이아몬드 코팅 공정기술은 현재 전자공학, 광학 등의 과학기술에 있어 새로운 기원¹⁾으로 일컬어지면서 급격히 연구 개발되고 있다. 이와 같은 이유는 다이아몬드 필름

이 새로운 기술 개발에 의해 저렴하고 비교적 용이하게 얻어지고 있는 반면, 그 독특한 특성으로 여러 특수한 분야에 걸쳐 광범위하게 이용될 수 있기 때문이다. 예를 들면 다이아몬드 필름은 경도가 높고 내마모도가 뛰어나 공구 및 베어링의 피복재로 응용되어 그 수명을 길게 연장시킬

수 있다. 한편 탄성계수는 아주 크나($107.6 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$), 비중(3.31 g/cm^3)과 열팽창계수($4.50 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ at 750°C)는 작다. 또한 다이아몬드는 가시광선 뿐 아니라 적외선, 마이크로웨이브 주파수까지도 투과시킬 수 있어, 레이더 신호 송·수신기, 인공위성 통신시스템 및 미사일 등의 초고성능 센서에 응용될 수 있다. 그 밖에도 다이아몬드는 열전도도가 금속보다 뛰어나 컴퓨터의 칩으로 사용되면 초고속 컴퓨터의 출현을 가능케 할 수 있다. 다이아몬드는 화학적으로 안정하며, 산소분위기만 아니면 내고온성이 좋고, X선, 감마선, 자외선, 핵입자에 대한 저항성도 좋다.

다이아몬드는 열역학적으로 상온 대기압에서 준안정 상태에 있다. 따라서, 합성 다이아몬드는 초고압 고온에서만 생성될 수 있는 것으로²¹ 여겨졌고, 저온, 저압에서 다이아몬드를 합성한다는 것은 많은 학자들로 부터 인정을 받지 못했다. 그러나 1958년 유니온 카바이드사의 에버졸²²이 최초로 가스상에서 다이아몬드를 합성한 이래 현재까지 저압에서 다이아몬드를 합성하는 기술은 상당히 큰 진전을 보여주었다. 특히 주목할 만한 것은 세파카등²³의 업적인데, 이들은 세가지 다른 CVD(Chemical Vapor Deposition)법으로 메탄-수소 혼합가스로 부터 실리컨등의 여러가지 재료위에 다이아몬드를 성장시킬 수 있었다. 이들이 얻은 다이아몬드 성장속도는 $0.2\text{--}0.5 \mu\text{m/h}$ 에 달했다. X선 및 전자회절법, 라만 스펙트럼, 그리고 다른 여러 분석법으로 부터 이러한 CVD 다이아몬드는 불순물이 없는 II-b 타입의 다이아몬드에 가깝다는 것이 밝혀졌다. 그러나 다이아몬드의 성장기구는 아직 명확히 밝혀지지 않은 상태이며, 단지 atomic 수소가 증착층내에서 비

다이아몬드상을 선택적으로 에칭해 냄으로서 다이아몬드의 성장 분위기를 제공한다고 보고되어 있다.²⁴

최근에 들어서면서부터 다이아몬드 코팅에서, 흑연을 제거하기 위해 atomic 수소를 생성하는 기술과, 다이아몬드 결합인 sp^3 결합을 얻기 위한 여러가지 제조 방법들이 개발되고 있다. 그 예를 들면 chemical transport reaction⁸, dc-discharge 플라즈마 CVD⁹, inductively coupled R.F. 플라즈마 CVD¹⁰, capacitively coupled R.F. 플라즈마 CVD¹¹, laser/UV-assisted CVD¹², ion-beam deposition¹³, electron-assisted CVD¹⁴, sputtering¹⁵ 등이 있다. 특히 이 중에서 마이크로웨이브 플라즈마 CVD를 사용하는 경우 균일한 양질의 다이아몬드 박막을 용이하게 얻어내고 있다. 따라서 본 실험에서는 마이크로웨이브 플라즈마를 이용해서 수소와 메탄의 혼합가스로 부터 다이아몬드를 합성할 수 있는 공정을 자체 개발하고, 이를 이용하여 여러가지 증착조건에서 다이아몬드 박막을 증착하고 이로부터 다이아몬드 결정구조를 얻을 수 있는 증착조건을 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 마이크로웨이브 플라즈마 화학증착 시스템은 가스(메탄, 수소) 유량 조절, 마이크로웨이브 발생 장치, 반응관, 압력조절장치 및 진공 펌프로 구성되어 있으며, Fig.1에 개략적으로 나타내었다.

마이크로웨이브 발생기(도시바 모델 TMG-132 F/US)는 2.45 GHz의 주파수에서 0.1~1.5 kW까지 작동

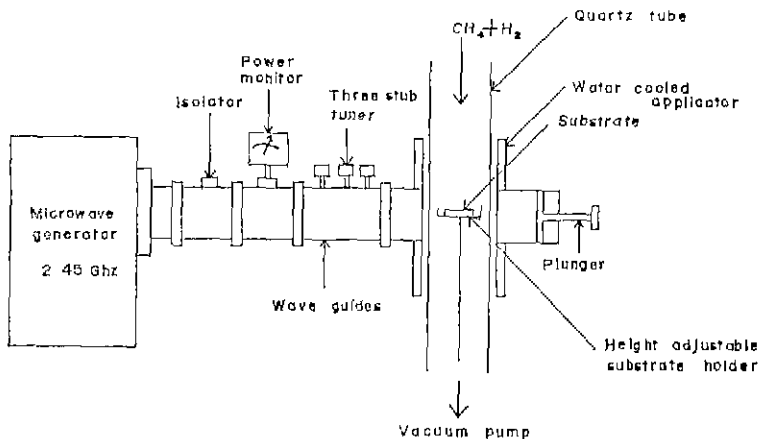


Fig.1. Schematic diagram of the microwave plasma CVD system.

되어 진다. 마이크로웨이브의 confining 은 발생기에 부착되어 있는 waveguides 로 한다. 4 개의 waveguide 구성 요소는 첨가적 기능을 가진다. 첫째로, isolator 는 마이크로웨이브가 발생기로 부터 빠져나오도록 하며, 반사된 마이크로웨이브를 흡수해서, 발생기를 보호한다 둘째로, 반사된 power 는 power 모니터에 의해 감지된다. 반사된 power 를 최소화해야 하는데, 이는 다음 waveguide 요소인 three-stub tuner 를 조정해서 이루어진다. 마지막으로 마이크로웨이브는 수냉되는 applicator 내에 위치하는 반응관과 상호 작용한다.

반응관은 수직으로 세워진 석영관(38 mm o.d., 76 cm long)을 중심으로 구성되어 있으며 이것이 플라즈마의 경계를 이룬다. 반응 가스인 메탄과 수소는 반응관의 상단으로 부터 유입된다. 또한 반응관의 상부에는 유리 viewport 가 있어 증착의 과정을 조사하고, optical pyrometer 로 기판 온도를 측정할 수 있게 되어 있다. 플라즈마의 간섭 때문에 기판의 온도는 측정된 온도보다 낮을 수도 있다

유입된 메탄, 수소반응가스는 석영관내로 흘러들어 오고, applicator 내에서 마이크로웨이브 에너지와 상호작용하여 석영관내에 플라즈마를 형성하게 된다. 이렇게 해서 활성화된 가스에 의해 단결정 (100) 실리콘 기판 위에 필름이 증착되는 것이다. 플라즈마에 대한 기판의 높이는 기판 홀더 어셈블리에 의해 조정되어 질 수 있다. 또한 기판은 단지 마이크로웨이브 power 및 플라즈마에 의해 가열되며, 외부로 부터의 가열은 하지 않는다. 반응가스는 마지막으로 반응관 하단으로 흘러 나오며, 반응관은 진공 펌프에 의해 진공이 유지되게 된다.

반응관내 가스 유속은 UNIT 사의 mass flow controller 에 의해 조정되고, 반응관내의 압력은 MKS 사의 capacitance manometer 에 의해 감지된다. 반응관내의 압력은 총 가스 유량과도 관련되지만 압력의 조절은 주로 반응관과 진공 펌프의 사이에 설치된 조절밸브로 행하였다.

다이아몬드 박막을 형성하는데 있어 기판의 사전처리는 매우 중요하다. 이제까지의 보고들에 의하면 기판의 사전처리가 이루어지지 않은 경우에는 다이아몬드 박막이 거의 증착되지 않고 있다.^{16,17)} 여기서 사전처리라함은 기판 위에 핵생성에 필요한 자리를 만들어 주는 것을 말한다. 그러나 기판을 SiC 분말이나 다이아몬드 분말로 연마시킨 경우에는 박막으로 성장하였으며 박막이 되는 정도는 기

판 표면에 생긴 scratch 나 틈들의 밀도 및 크기와 관련이 있었다.¹⁷⁾ 이로부터 불균일 핵생성이 증착층 형성에 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있다.¹⁶⁾ 본 실험에서도 기판의 사전처리없이는 박막을 성장시키지 못하였다. 또한 연마에 사용한 SiC 분말의 종류와 다이아몬드 페이스트의 종류에 따라 박막의 형상이 크게 변화하였다 여기서는 기판재료로 N-type (100)면의 실리콘 웨이퍼를 택하여 6 μm 의 다이아몬드 페이스트로 10 분간 연마하고 아세톤액에서 초음파 세척한 뒤 기판으로 사용하였다.

본 실험에서는 다이아몬드 증착에 영향을 미치는 여러 요인들 중에 메탄 농도, 반응 압력 및 기판 온도를 변수로 택하였다. 이들을 변수로 택한 이유는 이 세가지 요인이 다이아몬드 합성에 있어 가장 큰 영향을 주는 것들로 보고되고 있기 때문이다.¹⁸⁻²⁰⁾ 변수들의 범위는 예비실험 결과에 기초했다 기판의 온도는 마이크로웨이브 power 로 변화시켰다. 기판의 온도는 입력전원에 이주 민감하여 자동전압조절기를 설치했지만 주어진 마이크로웨이브 power 에 대해 수십도 이상의 편차를 보였다.

기판에 증착된 다이아몬드 박막은 광학현미경 및 전자현미경을 사용하여 표면의 구조를 관찰하였으며, 결정구조와 증착물질의 구성을 밝혀내기 위해서 X 선 회절기에 의한 X-선 회절과 라만 분광기를 이용하였다. 다이아몬드 분석에 라만을 사용하는 이유는 X-선이나 SEM 으로부터 관찰하지 못한 비다이아몬드상을 검출하기 위함이다. 천연다이아몬드의 경우는 1,332 cm^{-1} 에서, 흑연의 경우는 1,580 cm^{-1} 에서 라만 피크가 나온다. 또한 비정질 카본이 존재할 경우 1,500 cm^{-1} 부근에서 broad 한 밴드가 형성되는 것으로 보고되고 있다.^{21,22)} 이로부터 실험조건에 따른 증착층의 특성과 구조의 변화를 관찰하여, 다이아몬드 박막의 특성과 증착조건 사이의 관계를 조사하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

대부분의 증착조건에서 다이아몬드 결정구조를 얻었다. Fig.2 는 메탄 농도 2%, 반응압력 40 torr, 마이크로웨이브 power 300 W, 총 가스 유량 50 sccm(standard cubic centimeter per minute)일 때 실리콘 기판위에 10 시간 증착하여 얻은 박막을 X 선 회절 분석한 것이다. $\text{CuK}\alpha$ X 선을 사용하여 $2\theta=43.8^\circ$, $2\theta=75.2^\circ$, $2\theta=91.3^\circ$ 에 얻어진 peak 는 각각 다이아몬드의 (111), (220), (311)면과

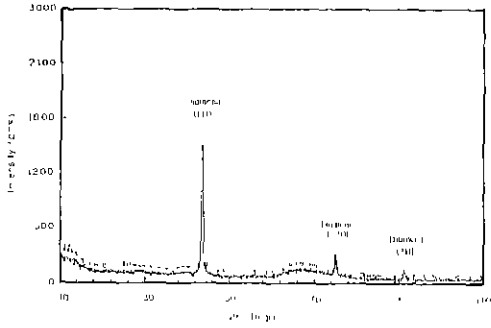


Fig.2. X-ray diffraction pattern for a microwave plasma CVD diamond film deposited on silicon wafer at the following conditions : microwave power ; 300 W, methane ; 2%, pressure ; 40 torr, total flow rate ; 50 sccm, reaction time , 10 hr .

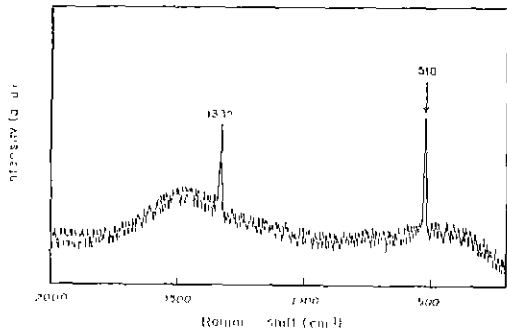


Fig.3. Raman spectrum for the microwave plasma CVD diamond film deposited on silicon wafer at the following conditions : microwave power ; 500 W, methane ; 0.7%, pressure ; 40 torr, total flow rate ; 60 sccm.

일치한다. Fig.3은 메탄농도 0.7%, 반응압력 40 torr, 마이크로웨이브 power 500 W, 기판온도 780°C, 총 가스 유량 60 sccm 일 때 실리콘 기판위의 증착층에 대한 라만 스펙트럼이다. 1,332 cm⁻¹에 위치한 예리한 라만 밴드가 바로 다이아몬드 결정에 해당하는 것이다. 518 cm⁻¹에서의 큰 peak는 실리콘 단결정 기판에 대한 것이다. Fig.4는 Fig.3의 시편을 주사전자현미경으로 관찰한 것으로 다결정의 다이아몬드 박막을 보여준다. 개개의 다이아몬드 결정은 수 마이크로미터 크기로 특정한 면을 따라 성장해 있음을 알 수 있다.



Fig.4. SEM micrographs for the microwave plasma CVD diamond deposited on silicon wafer at the following conditions : microwave power ; 500 W, methane ; 0.7%, pressure ; 40 torr, total flow rate ; 60 sccm.

3.1. 메탄농도의 영향

실리콘 웨이퍼 표면에 다이아몬드를 증착시킬 때 메탄농도의 영향을 조사하였다. 본 실험에서 제작한 MWCVD (Microwave Chemical Vapor Deposition) 장치를 사용하여 총가스유량을 50 sccm, 반응압력을 40 torr, 마이크로웨이브 power 를 300 W, 증착층의 온도를 620°C, 반응시간을 10 시간으로 고정시키고, 메탄농도를 0.6%에서 10%까지 변화시켰다.

Fig.5는 메탄농도에 따른 증착층의 표면변화에 대한 주사전자현미경 사진을 보여준다. 메탄농도가 1%부터 6% 사이에서 다이아몬드 박막이 얼어지고 있으며 메탄농도가 8% 이상에서는 박막의 형성률이 감소되고, 0.6%의 낮은 농도에서도 박막이 형성되지 않고 있다. 메탄농도가 1% 미만에서 박막이 잘 형성되지 않는 이유는 반응중에 형성되는 methyl CH₃-group의 밀도가 부족하기 때문인 것으로 보인다.^{18,23)} 그러나 메탄농도가 1% 이상으로 증가하게 되면 핵생성 밀도가 크게 증가하여 박막이 쉽게 형성된다. 그러나 메탄농도가 8% 이상으로 더 많이 증가하게 되면 sp³결합보다는 sp²결합이 더 많이 형성되고, atomic 수소에 의한 플라즈마 이성은 sp²결합에 대해 훨씬 더 많이 일어나므로, 결국 핵생성은 더 어려워지고, 따라서 8% 이상의 메탄농도에서 박막 형성이 잘 일어나지 않는 것으

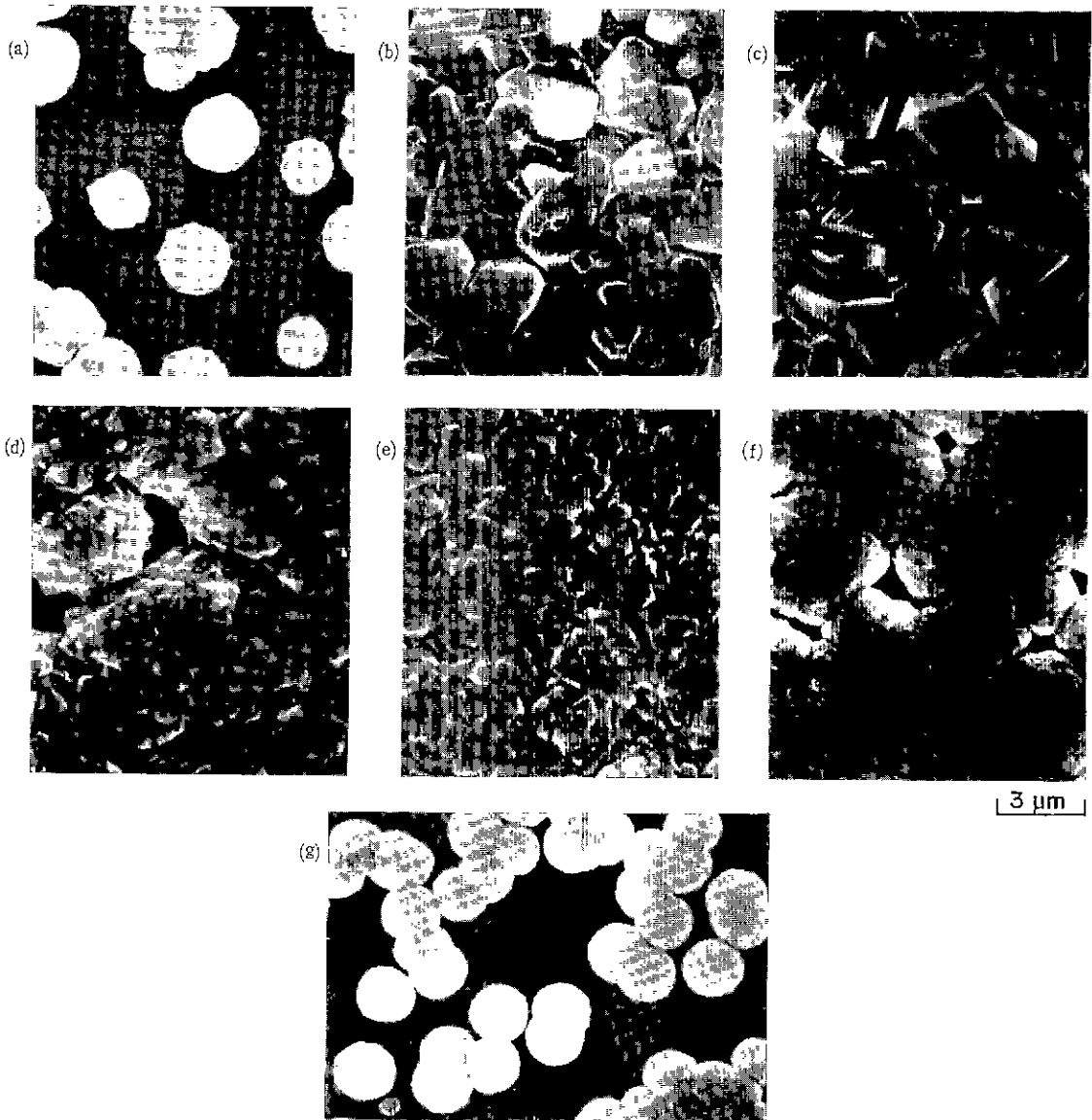


Fig.5. SEM micrographs for the microwave plasma CVD diamond deposited on silicon (100) at the following conditions : microwave power , 300 W, pressure , 40 torr, total flow rate ; 50 sccm, reaction time , 10 hr, methane concentration . (a) 0.6% (b) 1% (c) 2% (d) 4% (e) 6% (f) 8% (g) 10%.

로 사료된다. 기존의 연구결과에 비해서 메탄농도가 높은 쪽에서 다이아몬드 박막이 얻어지고 있는데, 이는 본 연구에서 기판온도가 보다 낮아 다이아몬드 합성에 필요한 탄화수소로의 분해정도가 낮는데 기인하는 것으로 생각된다. 메탄농도가 0.6%일 때와 10%일 때는 입자모양이 얻어졌는데 다이아몬드형 카본입자들과 생김새가 비슷하다.

이 두 농도사이에서만 다이아몬드가 얻어지는 것으로부터 다이아몬드 합성에 탄화수소 radical 과 atomic hydrogen 의 적절한 비율이 필요함을 추측할 수 있다. 즉, 두 group 중 어느 하나가 많거나 적어도 다이아몬드가 성장치 못하고 다이아몬드형 카본(Diamondlike Carbon)이 성장함을 알수 있다. 메탄농도가 1%인 경우 Fig.5 (b)에서 나타나듯

주로 (111) 면으로 성장한 다결정질의 형태 (grain size 는 약 $2\mu\text{m}$) 이고 메탄농도가 2%로 증가한 경우에는 Fig. 5 (c)에서 처럼 결정화 정도가 조금 더 증가하고 grain (약 $3\mu\text{m}$) 도 커진다.¹⁹⁾ 메탄농도가 더욱 증가함에 따라 Fig. 5(d, e, f)에서 보는 바와 같이 결정질 grain들의 크기는 다시 작아지며 (4%에서 약 $1\mu\text{m}$, 6%에서 약 $0.5\mu\text{m}$) 각 결정질은 비정질에 둘러싸인 모습을 하고 있다. 메탄농도가 8%에서는 결정질의 모습을 거의 찾아볼 수 없다.

Fig. 6은 각 메탄농도에서 얻어진 증착층에 대한 X선 회절패턴을 보여준다. 메탄농도가 2%일 때 peak의 intensity가 가장 크고 peak의 half width가 가장 적은 것으로 부터 이 조건에서 증착층의 다이아몬드 결정화도가 가장 우수한 것임을 알 수 있다. 이 분석으로부터 결

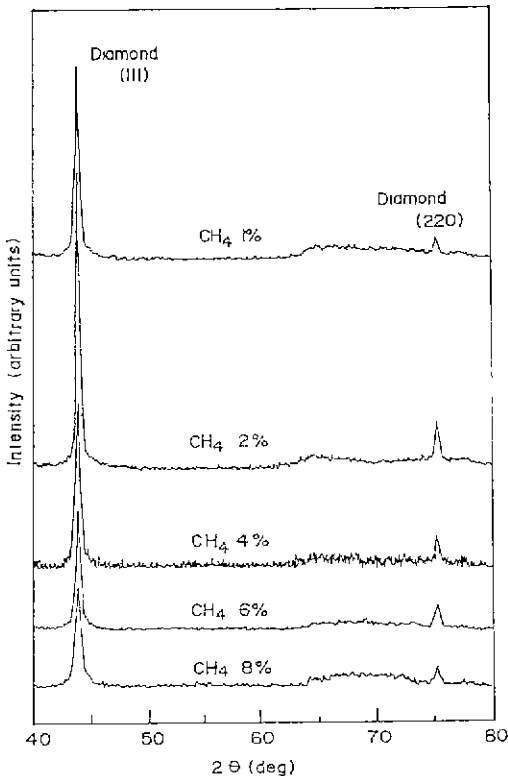


Fig. 6. X-ray diffraction pattern for the microwave plasma CVD diamond deposited on silicon (100) wafer at the various methane concentration on the following fixed deposition conditions : microwave power ; 300 W, pressure ; 40 torr, total flow rate , 50 sccm, reaction time ; 10 hr.

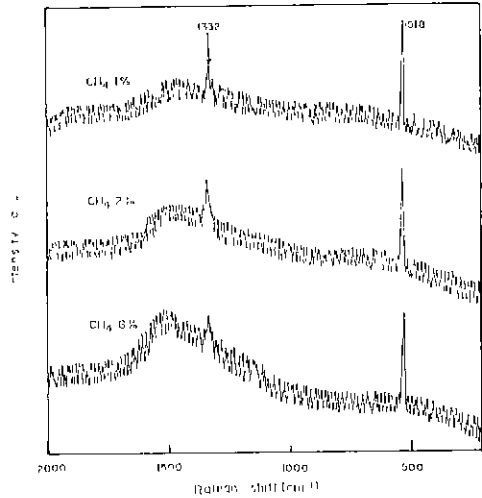


Fig. 7. Raman spectra for the microwave plasma CVD diamond deposited on silicon wafer at the various methane concentration on the following fixed conditions : microwave power ; 300 W, pressure ; 40 torr, total flow rate ; 50 sccm, reaction time ; 10 hr.

정화 정도는 메탄농도가 2%일 때 가장 좋은 것으로 나타났으며 이는 이 조건에서 수소의 흑연구조 etching 효과가 가장 적절하기 때문인 것으로 사료된다.^{5,17,24)}

Fig. 7에 나타난 라만 스펙트럼으로부터 같은 결론을 유추할 수 있다. 즉, 메탄농도가 2%일 때 $1,332\text{cm}^{-1}$ 의 다이아몬드 peak가 가장 크다. 그러나 Fig. 7에 나타난 세 data 모두 $1,500\text{cm}^{-1}$ 부근의 broad한 밴드가 보여주듯이 어느 정도의 비정질 카본을 함유하고 있다. 더욱이 메탄농도 2%의 경우도 X선 결과나 주사전자현미경 분석에서는 확인되지 않은 비정질 구조가 여전히 존재하고 있음을 보여준다. 그러나 라만 산란의 정도는 다이아몬드의 경우보다 흑연과 비정질 카본에 있어서 약 30배 정도 크게 나타나기 때문에 이들 라만 밴드의 강도비가 막막내에 존재하는 다이아몬드상과 비다이아몬드상의 농도비를 나타내는 것은 아니다.²⁵⁾

3.2. 반응압력의 영향

Fig. 8은 압력변화에 따른 증착층의 변화를 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 실험조건은 증 가스 유량 50 sccm, 마이크로웨이브 power 300 W, 증착층의 온도 $600\text{--}730^\circ\text{C}$, 메탄농도 2%, 반응시간 10 시간이었다. 반응압력은 10 torr에서 100 torr까지 변화시켰으며 반응압

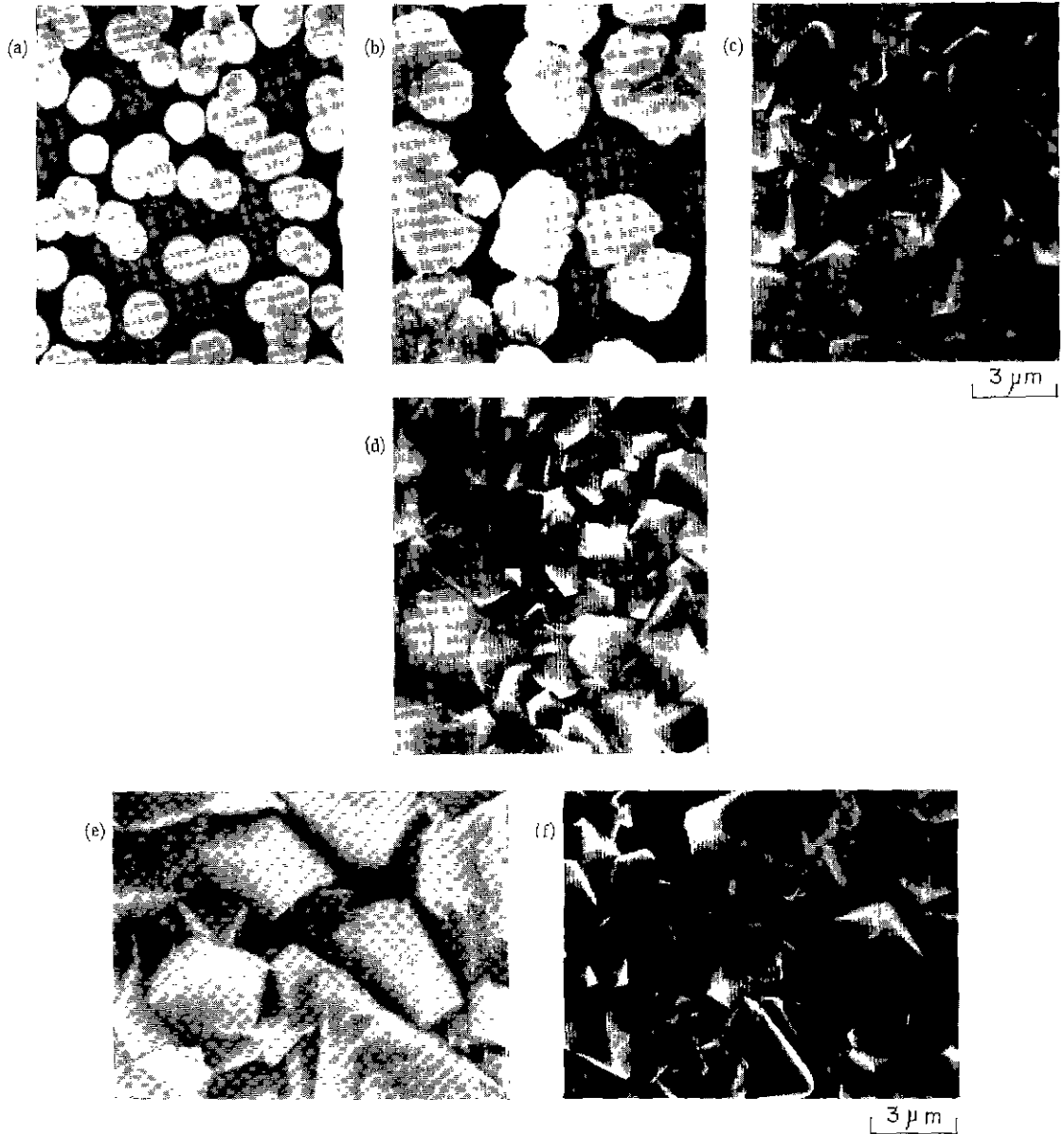


Fig. 8. SEM micrographs for the microwave plasma CVD diamond deposited on silicon (100) at the following conditions : microwave power : 300 W, methane concentration ; 2%, total flow rate ; 50 sccm, reaction time ; 10 hr, pressure ; (a) 10, (b) 20, (c) 40, (d) 60, (e) 80, (f) 100 torr

력증가에 따라 증착층의 온도도 600°C에서 730°C까지 증가하였다. 이는 압력증가에 따라 플라즈마 밀도가 증가하는데 기인된다.

압력이 20 torr 이하인 경우에는 박막대신 입자로 증착되었다. 이는 낮은 압력에서 반응물질의 밀도가 작아 핵

생성 밀도가 낮아진데 기인한다.^{5,26)} 40 torr 이상에서는 Fig. 8 (b)에서 볼 수 있는 것처럼 주로 다이아몬드의 (111) 면 방향으로 결정질 박막이 성장되었음을 알 수 있다.¹⁹⁾ 100 torr 까지 압력이 증가함에 따라 결정화도는 좋아졌다.¹⁷⁾ X선회절 결과도 이를 입증해주고 있다. 여기에는

압력증가에 따른 온도증가의 영향도 있을 것으로 보인다. 본 실험에서는 100 torr 까지 밖에 실험을 못하였으나 반응 압력이 증가함에 따라 결정성이 좋은 박막을 얻을 수 있다는 것은 박막의 성장속도 증가, 비용결감, 삼압에서의 다이아몬드 합성 가능성 시사등의 측면에서 볼 때 고무적인 현상이다.

3.3. 기판온도의 영향

기판의 온도조절은 오직 마이크로웨이브 power 에만 의존하였고 나머지 조건들은 모두 고정시켰다. 실험조건은 총 가스 유량 50 sccm, 반응압력 40 torr, 메탄농도 2%, 반응시간 10 시간이었다. 마이크로웨이브 power 는 100 W 에서 500 W 까지 변화시켰고 이에 따른 반응온도는 450°C 에서 760°C 까지 변화하였다.

각 온도에서 얻어진 증착층에 대한 주사전자현미경 사진을 Fig. 9 에 나타내었다. Fig. 9(c, d, e) 에서 볼 수 있듯이 박막내에서 결정화 정도는 X 선 회절결과로부터도 확인되었는데 온도증가에 따라 감소했고 박막내의 grain 크기도 약 3 μm 에서 약 0.5 μm 로 감소하였다. 보고되는 논문들마다 차이는 있으나 약 1,000°C 이상의 고온에서는 다이아몬드 성장속도가 급격히 감소하는 것으로 알려져

있다^{20,24)} 이는 증착층내에서 흑연과 수소원자의 반응뿐 아니라 다이아몬드와 수소원자의 기화반응이 온도증가에 따라 현저하게 증가하기 때문이다. 그러나 이 경우 박막이 만들어지는 온도에서 부터 온도 증가에 따라 결정화 정도가 감소되는 현상은 온도에 따른 메탄의 분해정도에 관련되는 것으로 여겨진다. 즉, 분해정도가 높아짐에 따라 탄화수소 radical 과 atomic hydrogen 의 비가 커져서 다이아몬드가 충분히 결정상으로 성장하지 못하는 것이다. 이것은 800°C - 1,000°C 사이의 온도에서 다이아몬드가 얻어지는 적정 메탄농도가 1% - 2% 미만이라는 다른 연구자들의 보고와 일치된다.^{18,23)}

600°C 미만의 낮은 온도에서는 박막이 얻어지지 않았지만 다이아몬드 구조의 입자들이 성장하였다. 이것은 다이아몬드를 얻기 위해서는 약 700°C 이상의 고온을 유지해야 된다는 이전의 보고들과는 대조적인 결과이다.^{10,27,28)} 600°C 이하의 낮은 온도에서 박막대신 입자가 형성되는 이유는, 온도가 낮을수록 메탄과 수소의 분해정도가 낮아지고 따라서 다이아몬드 증착에 필요한 methyl CH³-group 의 감소의 함께 핵생성밀도가 감소하는데 기인하는 것으로 볼 수 있다. 한편 600°C 이상에서는 박막이 얻어졌으며 온

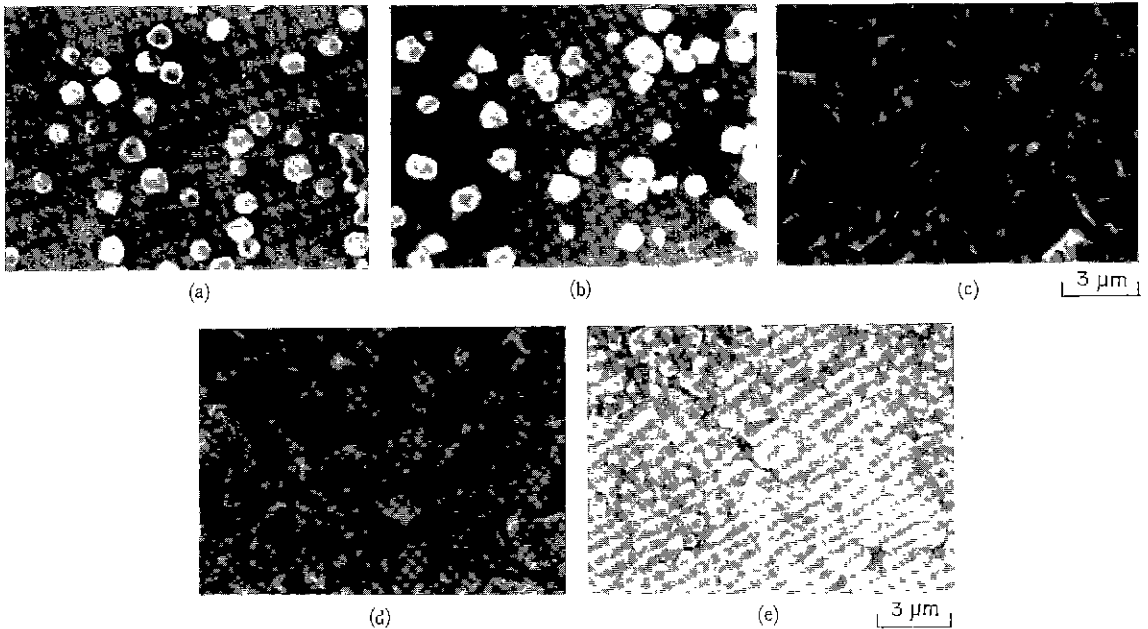


Fig. 9. SEM micrographs for the microwave plasma CVD diamond deposited on silicon (100) at the following conditions : pressure ; 40 torr, methane concentration . 2%, total flow rate , 50 sccm. reaction time ; 10 hr, microwave power , (a)100 W, (b)200 W, (c)300 W, (d)400 W, (e)500 W.

도증가에 따라 증착층의 grain은 작아졌다. 이는 온도증가에 따라 핵생성 밀도가 증가하는데 기인할 수 있다.

이상의 실험에서 각 변수들은 어느 정도 연관성을 가지고 있음을 알 수 있었다. 본 실험에서 기판온도가 높아질수록 다이아몬드 합성에 필요한 메탄의 적정농도는 감소하였다. 이는 결국 다이아몬드 결정의 생성과 성장이 분해된 탄화수소 radical과 atomic hydrogen의 비에 의존한다고 추측할 수 있다. 압력의 증가 역시 기판온도를 증가시키므로 같은 영향을 나타내었다. 또한 압력은 reactive radical들의 절대량을 결정하므로 다이아몬드의 성장속도와 관련이 된다. 따라서 본 연구에서 행한 압력범위에서 압력이 증가할수록 박막의 모양이 좋아졌다. 그러나 이것 역시 최대 압력한계가 있을 것이고, 압력에 따른 기판 온도 증가와도 관련이 될 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서 제작된 마이크로웨이브 플라즈마 화학증착(MWCV) 장비를 사용하여 메탄과 수소의 혼합가스로 부터 박막을 증착시킨 결과 대부분의 조건에서 다이아몬드 결정구조를 얻었다. 본 실험에서 행한 조건하에서 메탄의 농도, 반응압력 및 반응온도를 변화시킴에 따라 일어난 증착의 구조변화 조사로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 메탄농도가 0.6%에서 10%까지 증가하였을 때 메탄농도가 2%일 때 결정화도가 가장 좋은 다이아몬드 박막이 얻어졌다.

(2) 반응압력을 10 torr에서 100 torr까지 변화시켰을 때 압력이 높아질수록 결정화도가 뛰어난 다이아몬드 박막이 얻어졌다.

(3) 반응온도를 450°C에서 760°C까지 변화시켰을 때 600°C에서 결정화정도가 가장 좋은 다이아몬드 박막이 얻어졌다.

(4) 기판온도와 메탄의 농도는 서로 크게 의존하였다. 즉 기판온도가 올라갈수록 메탄의 적정농도는 낮아지는데, 이는 다이아몬드 합성이 플라즈마에서 분해된 탄화수소 radical의 농도에 의존하기 때문으로 여겨진다.

[후 기]

본 연구는 1987년 학술진흥재단의 지원을 받아 수행되었음.

REFERENCE

- 1 The New York Times, Sept.14, 1986.
2. E.G.Spencer, P.H.Schmidt, D.C.Joy and F J. Sansalone, *Appl. Phys Letters* **29** (1976) 118.
3. W.G.Eversole, US Patents No.3030187 and No.3030188.
4. M.Kamo, S.Matsumoto, Y.Sato and N.Setaka, U.S.Patent No.4, 434 (1984) 188.
5. B.V.Spitsyn, L.L.Bouilov and B.V.Derjaguin, *J. Crystal Growth* **52** (1981) 219.
6. B.V.Derjaguin and D.V.Fedoseev, Growth of Diamond and Graphite from Gas Phases, Nauka, Moscow, 1977, pp.1-115.
7. V.P.Varnin, I.G.Teremetskaya, D.V.Fedoseev and B.V.Derjaguin, *Sov. Phys. Dokl.* **29** (1984) 419.
8. K.Suzuki, A.Sawabe, H.Yasuda and T.Inuzuka, *Appl. Phys. Letters*, **50** (1987) 728.
9. Oishi, Kajiakawa, Hayashi, Inoie and Kawate, Fall Meeting of the Japanese Society of Applied Physics, Conf. Proc. 29 p-ZD-15 (1987).
10. M.Kamo, Y.Sato, S.Matsumoto and N.Setaka, *J. Crystal Growth* **62** (1983) 642.
11. S.Matsumoto, Y.Sato, M.Tsutsumi, *J. Mat. Sci.*, **17** (1982) 3106.
12. K.Kitahama et al., *Appl. Phys. Lett.*, **49** (1986) 634.
13. J.H.Freeman, W.Temple, G.A.Gard, *Nature* **275** (1978) 634.
14. A Sawabe and T.Inuzuka, *Appl. Phys. Letters*, **46** (1985) 146.
15. N.Savvides, *J. Appl. Phys.*, **59** (1986) 4133.
16. K.Akashi, T.Yoshida, S.Komatsu and Y. Mitsuda, *대한금속학회지* **24** (1986) 712.
17. Y.Mitsuda, Y.Kojima, T.Yoshida and K. Akashi, *J. Mater. Sci.*, **22** (1987) 1557.
18. K.Kobashi, K.Nishimura, Y.Kawate and T. Horiuchi, *Phys. Rev.*, **B 38** (1988) 4067.
19. K.Kobashi, K.Nishimura, Y.Kawate and T. Horiuchi, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6** (1988) 1816.

20. M.Kamo, Y.Sato and N.Setaka, Proc. 8 th Int. Conf. Gas Discharges (1985) 452.
21. R.J.Nemanich, J.T.Glass, G.Lucovsky and R. E.Shroder, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6** (1988) 1783.
22. K.Kobashi, D.Nishimura, Y.Kawate and T. Horiuchi, Physical Review B, 38 (1988)4067.
23. Y.Sato, M.Kamo and N.Setaka, ISPC-8 Tokyo 1987 Paper No.S7-01.
24. Y.Saito, S.Matsuda and S.Nogita, *J. Mater. Sci. Lett.*, **5** (1986) 565.
25. N.Wada and S.A.Solin, *Physica B+C* 105 B (1981) 353.
26. B.V.Derjanguin and D.V.Fedoseev, *Carbon*, **11** (1973) 299.
27. S.Matsumoto, Y.Sato, M.Kamo and N.Setaka, *J. Appl. Phys.* **21** (1982) L183.
28. S.Matsumoto, *J. Mater. Sci. Lett.*, **4** (1985) 600.