

열필라멘트 CVD 에서 전압 인가에 의한 다이아몬드의 핵생성 촉진

최 균 · 강석중 · 황농문*

한국과학기술원 재료공학과

*한국표준과학연구원 미세조직그룹

(1997년 4월 1일 접수)

Bias-enhanced Nucleation of Diamond in Hot Filament CVD

Kyoon Choi, Suk-Joong L. Kang and Nong M. Hwang*

Dept. of Mater. Sci. and Eng., Korea Advanced Institute of Sci. and Tech.

*Microstructure Science Group, Korea Research Institute of Standards and Science

(Received April 1, 1997)

요 약

열필라멘트 장치에서 다이아몬드 핵생성을 촉진시키기 위하여 기판에 음의 전압을 인가한 후, 다이아몬드의 핵생성에 미치는 여러 변수, 특히 필라멘트 온도와 기판 온도, 의 영향에 관하여 연구하였다. 핵생성 밀도는, 기판 온도를 다이아몬드 핵생성의 임계 온도인 730°C 근처로 유지한 조건에서, 필라멘트의 온도를 올릴수록 증가하였다. 필라멘트 온도 2300°C, 기판 온도 750°C, 인가 전압 300V, 메탄 농도 20%의 조건에서 2시간 동안 처리하여, 최대 $\sim 2 \times 10^9/\text{cm}^2$ 의 핵생성 밀도를 얻을 수 있었다. 이 값은 다른 연구자들이 열필라멘트 장치에서 BEN 공정으로 얻은 최대 핵생성 밀도값과 유사하다. 한편, 같은 기판 온도에서도 실험 조건에 따라 핵생성 밀도가 1000배 이상 차이를 보였는데 이 결과는 이전의 결과와는 다른 것이다. 기판 온도가 800°C 이상이 되면 누에 모양의 탄소 상이 반구형의 미세결정질 다이아몬드와 함께 증착되었는데, 그 양은 기판 온도가 증가할수록 많아졌다. 이 상을 라만 분석한 결과, 흑연 soot와 같은 스펙트럼을 나타내었고 다이아몬드 증착 조건에서는 식각되어 다이아몬드의 핵생성 밀도에 영향을 미치지 않았다.

ABSTRACT

The effect of various processing parameters, in particular the substrate and filament temperature, on the nucleation of diamond has been studied for the hot filament CVD process with a negative bias on the substrate. As far as the substrate temperature was maintained around the critical temperature of 730°C, the nucleation of diamond increased with increasing filament temperature. The maximum nucleation density of $\sim 2 \times 10^9/\text{cm}^2$ was obtained under the condition of filament temperature of 2300°C, substrate temperature of 750°C, bias voltage of 300V, methane concentration of 20%, and deposition time of 2 hours. This nucleation density is about the same as those obtained in previous investigations. For fixed substrate temperatures, the nucleation density varies up to about 10^3 times depending on experimental conditions. This result is different from that of Reinke, *et al.* When the substrate temperature was above 800°C, a silkworm-shaped carbon phase was co-deposited with hemispherical microcrystalline diamond, and its amount increased with increasing substrate temperature. The Raman spectrum of the silkworm-shaped carbon was the same as that of graphitic soot. The silkworm-shaped carbon was etched and disappeared under the deposition condition of diamond, implying that it did not affect the nucleation of diamond.

Key words : Diamond, BEN, Hot filament CVD, Nucleation density

1. 서 론

실리콘 기판에 다이아몬드를 증착시킬 때 사전 처리를 하지 않은 경우에는 다이아몬드의 핵생성 밀도가 너

무 낮기 때문에 박막을 형성하지 못한다. 따라서 다양한 방법으로 기판을 사전처리하여 다이아몬드의 핵생성 밀도를 높인다. 기판 처리의 방법에는 다이아몬드 연마제를 이용한 표면 스크래칭이나 초음파 처리가 가장 일반

적인 방법이나 이외에도 전기적인 biasing¹²⁾, coating³⁾, implantation³⁾ 등의 다양한 방법들이 시도되었다. 특히, Yugo등²⁾에 의하여 처음 시도된 bias-enhanced nucleation (BEN)은 기판에 음의 전압을 인가하는 방법으로 기존의 방법 중에서 핵생성 밀도가 가장 높고 불순물 혼입의 가능성이 없으며 기판 표면의 결함을 줄일 수 있어서 전자 소자로서의 응용을 가능하게 할 수 있는 방법으로 각광을 받고 있다. 최근에는 BEN 공정을 이용하여 기판 위에서 다이아몬드를 에피탁시로 성장시키는 방법^{4,5)}이 보고되면서 BEN에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

현재까지 BEN 공정에 대한 연구는 거의 대부분 microwave plasma CVD(MPCVD) 장치를 중심으로 행하여졌다. 이 장치의 장점은 박막 내의 불순물의 혼입 가능성이 적고 각 변수의 제어가 용이하여 재현성이 뛰어나다는 점이다. 따라서 heteroepitaxy에 관해서도, MPCVD 장치의 경우, 핵생성 및 성장 조건이 비교적 자세히 보고^{6,7)}되었으며 부분적으로 상당한 연구의 진전⁸⁾이 있었다. 그러나 이 장치의 단점은 장치의 가격이 고가이고 전력 소비도 많을 뿐만 아니라 넓은 면적에 걸쳐 다이아몬드의 합성이 어렵다는 것이다. 한편, Hot filament CVD (HFCVD)는 비교적 장치가 간단하고 광면적에 걸쳐 다이아몬드 박막 형성이 가능하여 상업화에는 훨씬 가능성이 높은 방법이다. HFCVD법을 이용하여서도 부분적으로 BEN에 대한 연구^{9,10)}와 heteroepitaxy에 대한 연구¹¹⁾가 이루어졌으나 각 변수에 대한 체계적인 연구는 아직 부족하다. HFCVD와 MPCVD는 가스 활성화 방법이 서로 다르기 때문에 처리 조건 및 핵생성 밀도가 다를 것으로 예상된다. 따라서 최적의 핵생성 조건을 결정하기 위해서는 각 변수들의 영향을 비롯하여 여러 가지 기본적인 연구가 요구된다.

MPCVD 장치를 이용한 BEN 공정의 주요 변수로는 플라즈마 입력(input power), 기판 온도, CH₄ 농도, 가스 유량, 챔버 압력, 처리 시간 및 인가 전압을 들 수 있다. 이 중에서 플라즈마 입력¹²⁾과 기판 온도¹³⁾가 핵생성 밀도에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 기판 온도가 일정하게 유지되는 조건에서는 플라즈마 입력을 높일수록 핵생성 밀도가 증가하는 것으로 보고되었다.¹²⁾ 기판 온도의 경우에는 온도가 높아질수록 핵생성 밀도가 떨어지는 경우¹²⁾, 일정 온도까지는 핵생성 밀도가 높아졌다가 850°C에서 최대값을 보인 후 다시 감소하는 경우¹⁴⁾, 일정 온도 이상에서는 온도에 무관한 경우¹⁵⁾ 등 서로 엇갈리는 결과들이 보고되었다. 그러나 기판온도가 어떤 온도 이하로 내려가게 되면 핵생성 밀도가 급격히 감소한다.¹⁵⁾ 인가하는 전압의 크기는 100V에서 300V 사이로 전압의 크기도 핵생성 밀도에 다소 영

향을 미치는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾

이 연구의 목적은 HFCVD 장치에서 MPCVD에서와 같이 각 변수들의 영향을 살펴봄으로써 최적의 핵생성 조건을 밝히는 것이다. 앞에서 언급한 주요변수 중에서 HFCVD 장치는 필라멘트를 사용하므로 플라즈마 입력 대신에 필라멘트 온도를 변수로 하였다. 먼저 다른 변수들을 고정시킨 가운데 가장 큰 영향을 미치는 변수인 필라멘트 온도와 기판 온도를 변화시키면서 핵생성 밀도를 비교한 후, 최적의 핵생성 조건을 결정하였다. 그 다음 나머지 변수들 중에서 증착 시간, 메탄 농도 및 인가 전압이 핵생성 밀도에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다.

2. 실험 방법

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 HFCVD 장치의 모식도이다. 챔버는 스테인레스 스틸로 제작되었는데 최저 도달 압력은 1 mTorr이었다. 반응 가스의 유량은 유량계(mass flow controller)로 조절하였고, 챔버 압력은 수동 미세 밸브로 조절하였으며 수은주와 capacitance diaphragm gauge (CDG)로 측정하였다. 필라멘트는 직경 0.5 mm의 텅스텐 선 세 가닥을 꼬은 후 나선형으로 감아 만든 것으로 저항은 0.1 Ω이었다. 필라멘트와 기판의 온도는 각각 pyrometer와 R-type 열전쌍으로 측정하였다.

Fig. 2는 BEN 공정의 모식도이다. 기판은 별도의 가열 장치 없이 필라멘트의 복사열에 의하여 조절되었으므로 기판의 온도는 필라멘트 온도, 필라멘트와 기판간의 거리, 기판 아래 고인 quartz 판(t=3.1 mm)의 수에

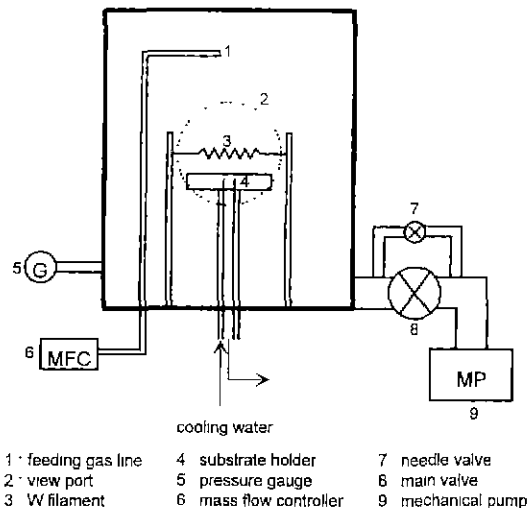


Fig. 1. Schematic of the hot filament CVD system.

의하여 결정된다. 필라멘트의 온도를 2100°C, 2200°C, 2300°C의 세 가지로 정해 놓고, 필라멘트와 기판간의 거리를 13 mm, 15 mm, 17 mm, 기판 아래 고인 quartz 판의 수를 1개, 2개, 3개로 변화시켜가면서 실험하였다. 세 가지 변수에 대하여 각각 세 가지의 조건을 설정하였으므로 전체적으로 볼 때 27가지의 조건이 된다. 본 실험에 앞서 각 조건에서의 기판 온도를 먼저 측정하였다. 기판의 온도는 열전쌍을 기판 위치에 올려놓고 전압을 인가하지 않은 상태에서 측정하였다. 온도를 측정할 때 전압을 인가하지 않았기 때문에 BEN 공정에서의 기판 온도와는 약간의 차이가 있을 수 있다. 그러나 전압 인가에 따른 DC power supply의 입력이 3W 이하로 2kW 정도인 필라멘트 입력에 비하여 무시할만한 크기였으므로 이로 인한 온도의 증가는 미미할 것으로 판단된다.

먼저 필라멘트 온도와 기판 온도의 영향을 살펴보기 위하여 다른 변수들은 고정하였는데 그 값은 다음과 같다. $CH_4/(H_2+CH_4) : 20\%$, gas flow rate : 100 sccm, 챔버 압력 : 2.1 ± 0.1 Torr, 인가 전압 : -300 V, 증착 시간 : 30 분이였다. 기판을 얇은 몰리브덴 판은 다이아몬드 막이 입혀진 것을 사용하였고 기판으로는 실리콘 웨이퍼를 5 mm의 정방형으로 자른 다음 아세톤으로 세척하여 사용하였다. 실험순서는 다음과 같다. 먼저 기판을 몰리브덴 판에 올려놓고 챔버 내의 압력을 0.01 Torr 이하까지 펌핑한 후 반응가스를 흘리면서 챔버 내의 압력을 일정하게 조절하였다. 다음 기판에 -300 V의 전압을 인가하고 필라멘트의 온도를 지정한 온도로 맞추었다. 처리가 끝난 후에는 위와 역순으로 시편을 수습하였다.

먼저 기판 온도와 필라멘트 온도를 주요 변수로 하여 최적의 조건을 결정한 다음, 증착 시간과 메탄 농도, 인가 전압의 영향을 살펴보았다. 다른 조건들은 최적의 핵

생성 조건으로 고정한 상태에서 증착 시간을 30분에서 4시간까지 증가시키면서 핵생성 밀도를 비교하였다. 또한 메탄 농도와 인가 전압은 각각 5%, 10%, 20%와 200V, 250V, 300V의 조건에서 핵생성 밀도를 비교하였다. 필라멘트 온도와 기판 온도는 광학현미경과 주사전자현미경을 이용하여 미세조직을 관찰하고 핵생성 밀도를 산출하였다. 중앙부와 가장자리의 핵생성 밀도가 달랐기 때문에 두 값을 산술 평균하여 핵생성 밀도로 하였다. 상의 분석에는 Raman spectroscopy를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 핵생성 밀도에 미치는 필라멘트 온도와 기판 온도의 영향

Fig. 3은 각 조건에서 측정된 기판의 온도를 필라멘트 온도의 함수로 나타낸 것이다. 전체적으로 기판의 온도는 600°C에서 850°C까지 폭 넓게 분포하고 있다. 기판 온도는 필라멘트 온도의 증가에 따라 비례하여 증가하며 예상했던 바와 같이 quartz 수가 증가할수록, 그리고 필라멘트와 기판간의 거리가 감소할수록 기판 온도는 상승하였다.

Fig. 4는 기판 온도와 핵생성 밀도간의 관계를 나타낸 그림이다. 핵생성 밀도는 최고 $\sim 5 \times 10^8/cm^2$ 까지 나왔는데 이 때의 조건은 필라멘트 온도 2300°C, 기판 온도 725°C, 필라멘트와 기판간의 거리 17 mm이였다. 같은 기판 온도에서도 조건에 따라 핵생성 밀도가 1000배 이상이나 차이를 보였는데 이것은 기판 온도에 의하여 핵생성 밀도가 결정된다는 Reinke 등의 결과¹³⁾와는 다른 것이다. 필라멘트 온도의 증가는 전체적으로 핵생성 밀도의 증가를 가져왔다. Figs 5(a), 5(b), 5(c)는 각각 필

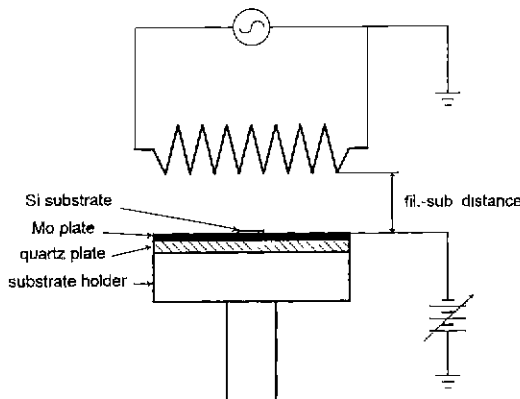


Fig. 2. Schematic showing the bias condition during the BEN process.

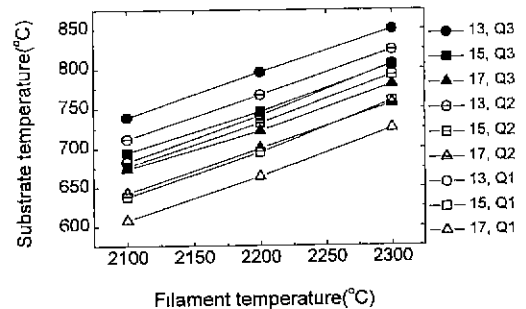


Fig. 3. Plots of substrate temperature vs. filament temperature at various experimental conditions. Each character set on the right side of the figure denotes the distance between W filament and Si substrate, and the number of quartz plates below a Mo plate, as shown in Fig. 2, respectively.

라멘트 온도가 2100°C, 2200°C, 2300°C일 때의 핵생성 밀도를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 필라멘트 온도의 증가는 핵생성 밀도의 증가와 함께 기판 온도의

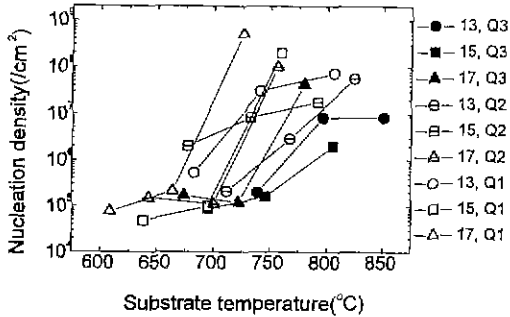


Fig. 4. Nucleation density as a function of substrate temperature for various filament-substrate distances and numbers of quartz plates, as shown on the right side of the figure. The BEN condition being the deposition time of 30min, bias voltage of -300V, gas flow rate of 100sccm, methane concentration of 20%, and deposition pressure of 2.1Torr.

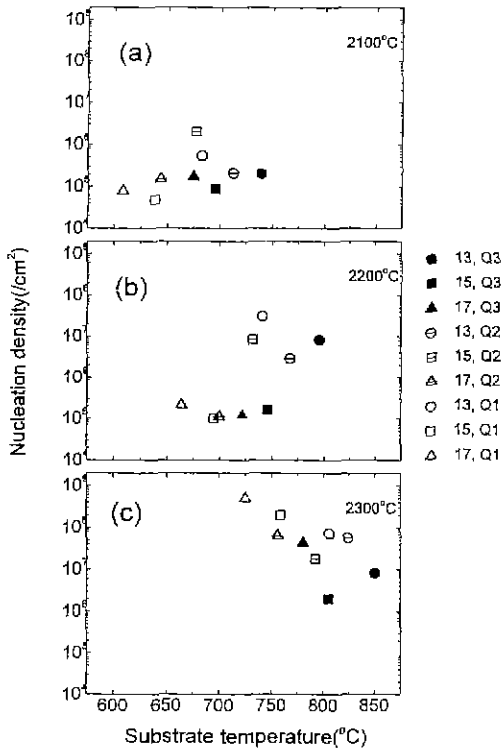


Fig. 5. Nucleation density as a function of substrate temperature for the filament temperatures of (a) 2100 (b) 2200 and (c) 2300°C. The BEN condition being the same as that in Fig. 4.

증가를 가져왔다. Fig. 5(c)에서 보면 필라멘트 온도가 충분히 높을 때는 기판 온도가 낮아질수록 핵생성 밀도가 증가하는 경향을 나타내고 있으며 725°C 근처에서 최대값을 보이고 있다. MPCVD의 경우에는 플라즈마 입력의 증가와 함께 핵생성 밀도의 증가¹²⁾하였는데 이 실험의 경우에는 필라멘트 온도가 높아질수록 핵생성 밀도가 증가하였다. 즉, BEN 공정에 있어서 HFCVD 장치의 필라멘트는 MPCVD 장치의 플라즈마와 같은 역할을 하는 것으로 보인다.

몇 회의 반복 실험을 통하여 결정된 기판의 임계 온도는 $730 \pm 10^\circ\text{C}$ 이다. 임계 온도 근처에서 최대의 핵생성 밀도가 나타났다. 기판의 온도가 임계 온도보다 높아지면 핵생성 밀도가 점차 감소하는 경향을 나타냈고 반대로 임계 온도보다 낮아지면 전혀 핵생성이 촉진되지 않거나 핵생성 밀도가 현저히 감소하였다. MPCVD에서도 670°C에서 700°C사이의 기판 온도 범위에서 급격한 핵생성 밀도의 변화를 보이는데¹³⁾ 이 실험의 경우도 이와 유사한 경향을 보이고 있다. MPCVD와 HFCVD에서 임계 온도가 수십도 정도 차이를 보이는 것은 단순히 온도를 재는 과정에서 발생하는 차이일 수도 있으나 기판 위에서의 화학종들의 농도나 이동도의 차이와 같은 문제일 수도 있을 것으로 판단된다.

이 실험의 경우 핵생성 밀도를 높이기 위해서는 기판의 온도를 임계 온도 근처로 유지한 상태에서 필라멘트 온도를 가능한 높이는 것이 유리하였다. 기판 온도가 임계 온도 이하로 내려가게 되면 핵생성 밀도가 급격히 감소하므로 적당한 기판 온도는 750°C 정도로 판단된다. 반면, 필라멘트와 기판간의 거리는 핵생성 밀도에 직접 영향을 미치는 것이 아니라 기판 온도를 결정하는 역할만을 하는 것으로 보인다.

Table 1은 이 실험에서 결정된 최적의 BEN 조건과 일반적인 다이아몬드 성장 조건을 비교한 것이다. BEN 조건은 다이아몬드 성장 조건과는 큰 차이를 나타낸다. 특히 기판 온도와 필라멘트와 기판간의 거리는 다

Table 1. Comparison of Deposition Conditions for BEN Process and Diamond Growth.

Variables	BEN process	Diamond growth
filament temperature	2300°C	2100°C
substrate temperature	750°C	950±50°C
chamber pressure	2.1±0.1 Torr	20 Torr
methane concentration	20%	1, 2%
gas flow rate	100 sccm	100 sccm
filament-substrate distance	17±2 mm	8 mm
bias voltage	-300 V	0 V

이아몬드 합성 조건에서 크게 벗어난다. 이것은 BEN 공정 중의 다이아몬드의 핵생성이 다이아몬드의 합성과는 다른 기구에 의하여 일어날 수 있다는 것을 암시한다. BEN 공정 중에는 인가된 전압에 의하여 기판 위에 파란색의 glow discharge가 관찰되는데 다이아몬드의 핵생성이 크게 촉진되는 조건에서는 항상 glow가 관찰되었다. 특히 기판지지대 위에 다이아몬드가 증착되어있는 상태에서는 다이아몬드로부터의 전자 방출 효과^{16,17)} 때문에 glow discharge가 용이하게 발생하며 전류의 양도 수 배로 증가한다.¹⁸⁾ 그러나 기판지지대에 다이아몬드가 전혀 증착되어 있지 않아도 전압 인가에 의하여 DC glow가 형성될 수 있고, 이런 경우에는 핵생성이 촉진되지 않았으므로 glow discharge 자체가 BEN 공정의 핵생성을 위한 충분 조건은 아닌 것으로 판단된다.

BEN 공정의 필요 조건은 기판지지대에 다이아몬드가 미리 증착되어 있어야 한다는 것¹⁸⁾과 다이아몬드로부터 전자 방출이 촉진되도록 전압이 인가되어야 한다는 것이다.¹⁹⁾ 전압 인가에 의하여 glow discharge가 발생하게 되면 기판은 플라즈마로 둘러싸이게 되며 플라즈마와 기판지지대 사이에는 플라즈마 sheath 영역이 존재하게 된다. 플라즈마는 항상 양의 포텐셜 값을 갖게 되므로 외부에서 인가한 전압은 플라즈마 sheath에 집중된다.¹⁹⁾ 음극 근처에서 포텐셜의 기울기 즉, 전기장은 외부에서 인가한 전압과 플라즈마 포텐셜의 합을 플라즈마 sheath의 두께로 나눈 값에 해당된다. 플라즈마 sheath의 두께는 챔버 압력, 가스의 종류 등에 따라 달라지는데¹⁹⁾ BEN 공정에서 Scheldon 등²⁰⁾이 추정 한 값은 100 μm 에서 1 mm사이이다. 이 실험의 경우에는 챔버 압력이 2 Torr 정도로 Scheldon 등의 경우보다 낮았기 때문에 sheath의 두께가 상대적으로 조금 두꺼울 것으로 보이므로 1 mm 정도로 예상해 볼 수 있다. 플라즈마 포텐셜은 수 십 볼트 정도로서 인가 전압에 비하여 무시할 만큼 작으므로, 이 실험에서 인가 전압이 300V일 때 음

극에 걸리는 전기장의 세기는 약 3000 V/cm가 된다. 따라서 기판지지대에 증착된 다이아몬드 표면에는 큰 전기장이 걸리게 되며 이것에 의하여 상당한 양의 전자 방출이 있을 것으로 판단된다.

3.2. 핵생성 밀도에 미치는 기타 변수들의 영향

Fig. 6(a)는 처리 시간이 핵생성 밀도에 미치는 영향을 나타낸다. 처리 시간을 30분에서 4시간까지 변화시켰을 때 처음 2시간까지는 핵생성 밀도가 $\sim 5 \times 10^8/\text{cm}^2$ 에서 $\sim 2 \times 10^9/\text{cm}^2$ 로 증가하지만 2시간 이후부터는 포화되어 4시간동안 처리하여도 핵생성 밀도에 큰 차이가 나타나지 않는다. 따라서 최대의 핵생성 밀도를 얻기 위한 BEN 공정은 2시간으로 충분할 것이다. Fig. 7은 각 시간 별로 처리된 다이아몬드의 핵을 SEM으로 관찰한 사진이다. 메탄 농도가 20%로 높기 때문에 핵의 모양은 반구형의 모양을 하고 있다. 30분 동안 처리한 시편에서는 대부분의 핵이 너무 작아서 사진 상에서는 관찰되지 않고 있으나 다이아몬드를 증착하고 나서 다이아몬드의 핵생성 밀도를 측정해본 결과 $\sim 5 \times 10^9/\text{cm}^2$ 이었다. BEN의 처리 시간이 증가함에 따라 핵의 수도 증가하며 핵들의 평균 크기도 증가하고 있다.

Fig. 6(b)는 메탄 농도를 5, 10, 20%로 변화시켰을 때의 핵생성 밀도를 나타낸 것이다. 메탄 농도의 증가와 함께 핵생성 밀도가 증가하였다. HFCVD 장치에서는 메탄 농도를 증가시키게 되면 필라멘트에 탄소가 증착되어 emissivity가 변화한다.²¹⁾ 이 실험에서는 필라멘트의 emissivity를 0.43으로 가정하고 pyrometer로 필라멘트 온도를 측정하였다. 그러므로 메탄 농도를 증가시키게 되면 emissivity 값의 증가로 인하여 필라멘트 온도가 높아지는 것처럼 측정된다. 필라멘트의 실제 온도를 일정하게 유지하기 위해서는 필라멘트 입력을 일정하게 유지하는 것이 더 정확할 것으로 판단된다. 따라서 메탄 농도를 바꾸는 실험에서는 20%의 메탄 농도에서

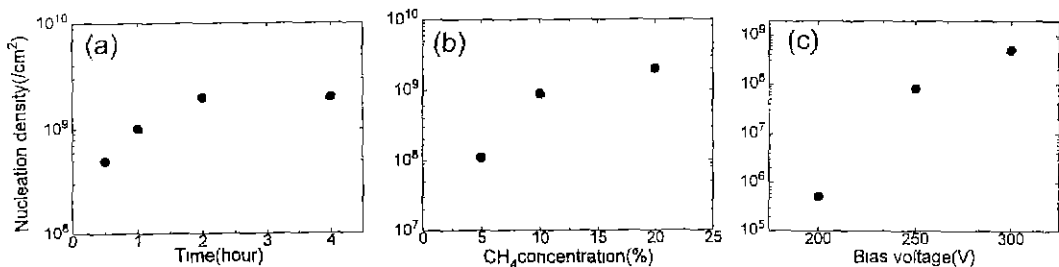


Fig. 6. Nucleation density as a function of (a) bias treatment time under the deposition condition of 20% CH_4 and -300V bias, (b) CH_4 concentration under the deposition condition of -300V bias and 2h, and (c) bias voltage under the deposition condition of 20% CH_4 and 2h. The BEN condition being the filament temperature of 2300°C, substrate temperature of 750°C, gas flow rate of 100sccm, and deposition pressure of 2.1 Torr.

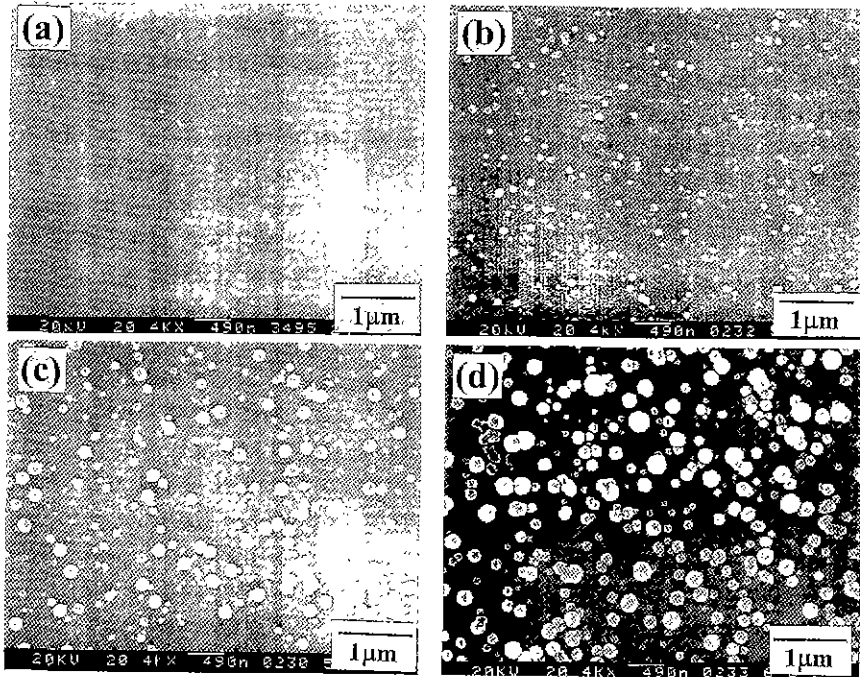


Fig. 7. SEM micrographs of diamond nuclei formed during the BEN process for (a) 30 mm (b) 1 h (c) 2 h and (d) 4 h. The BEN condition being the filament temperature of 2300°C, substrate temperature of 750°C, gas flow rate of 100 sccm, methane concentration of 20%, and deposition pressure of 2.1 Torr.

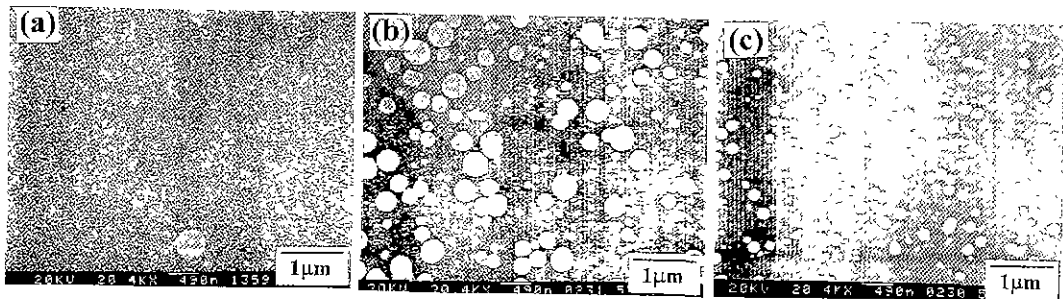


Fig. 8. SEM micrographs of diamond nuclei formed during the BEN process with CH_4 concentrations of (a) 5%, (b) 10%, and (c) 20%. The BEN condition being the filament temperature of 2300°C, substrate temperature of 750°C, deposition time of 2h, bias voltage of -300V, gas flow rate of 100 sccm, and deposition pressure of 2.1 Torr.

2300°C로 워히질 때의 필라멘트 입력을 고정 한 후 메탄 농도를 변화시켰다. Fig. 8은 5, 10, 20%의 메탄 농도로 2시간 동안 처리하였을 때의 미세조직의 변화이다. 메탄 농도가 낮아질수록 핵의 밀도는 낮아지지만 평균 크기는 오히려 증가하였다. 이것은 다음과 같이 해석해 볼 수 있다. 같은 필라멘트 입력에서 메탄 농도가 낮아지면 기판 온도가 상승하였다. 이것은 가스 내의 메탄 양이 감소하면서 가스 분해에 의한 에너지 흡수가 줄어들기 때문인 것으로 보인다. 기판 온도의 증가는 다이아몬드

핵의 성장을 촉진하는 것으로 보이며 이에 따라 핵의 평균 크기가 변화되는 것으로 판단된다.

Fig. 6(c)는 인가 전압의 세기를 200V, 250V, 300V로 변화시키면서 30분간 처리하였을 때의 핵생성 밀도이다. 200V의 전압에서는 기판지대에 glow discharge가 형성되지 않았고 따라서 핵생성 밀도도 상당히 낮게 나왔다. 250V에서는 glow discharge가 유지되다가 중반 이후에 꺼지는 양상을 나타냈으며 300V 이상에서는 처리 시간 내내 glow가 유지되었다. 300V에서 인가 전압의 세기

를 더 증가시켜도 핵생성 밀도는 별로 변화하지 않았으며 400V까지 거의 일정한 핵생성 밀도를 나타냈다. 인가 전압의 세기는 glow discharge, 즉 플라즈마를 유지하는데 큰 영향을 미치므로 일정한 세기까지는 핵생성 밀도를 증가시키지만 glow discharge가 유지되는 전압 이상에서는 별로 핵생성 밀도에 영향을 미치지 않았다.

3.3. 상의 분석

BEN 공정 중에 생성된 핵을 전자 회절 분석(RHEED)한 결과²²⁾에 따르면 Fig. 7이나 Fig. 8에서 관찰되는 핵은 다이아몬드 상이다. 대개의 경우 BEN 공정 중에 생성되는 다이아몬드 핵들은 다결정 혹은 미세결정질 다이아몬드으로써 다이아몬드 결정과는 달리 둥근 모양을 갖는다. 본 실험에서도 메탄 농도와 관계없이 반구형의 다이아몬드가 만들어졌다. 상 분석을 위하여 최적의 BEN 조건에서 10시간 처리한 시편을 Raman spectroscopy로 분석하였다. Fig. 9(a)는 BEN 공정에서 생성된 다이아몬드 상의 미세조직과 라만 스펙트럼이다. 실리콘 기판 위에 반구형의 다이아몬드 핵들이 성장하여 거의 막을 형성하고 있고, 일부는 화살표로 표시

한 것처럼 그 막 위에서 다시 핵생성하여 자라고 있다. 또한 적은 양이지만 누에 모양의 탄소 상도 관찰되고 있다. 라만 스펙트럼에서는 탄소의 sp^2 결합에 의한 peak가 1350 cm^{-1} 와 1580 cm^{-1} 에서 관찰되고 있고 이와 중복되어 1100 cm^{-1} 와 1600 cm^{-1} 사이에서 background처럼 폭 넓게 peak가 나타나고 있다. 이것은 이전에 관찰된 라만 스펙트럼^{20,22)}과 유사한 것으로 sp^2 상의 라만 강도가 sp^3 상의 것보다 훨씬 강하기 때문²³⁾에 두 개의 sp^2 peak만이 분명하게 관찰되고 있고 1332 cm^{-1} 의 다이아몬드 결정 peak는 잘 관찰되지 않고 있다.

BEN 공정에서 기판의 온도가 800°C 를 넘게 되면 Fig. 9(b)와 같이 누에 모양의 탄소 상이 빠른 속도로 형성되어 전체 시편에 걸쳐서 우세하게 나타났다. 이 상은 다이아몬드에 비하여 생성 속도가 상당히 빨랐으며 다공질 막을 형성하였기 때문에 광학적으로는 검은 색을 띄었다. 이를 Raman spectroscopy로 분석해보면 강한 1350 cm^{-1} peak와 1580 cm^{-1} peak가 나타나는데 스펙트럼의 양상으로 보아 soot 즉 검댕에 가까운 상으로 판단된다. 이 sp^2 상은 다이아몬드를 성장시키는 과정에서 먼저 식각되어 없어졌기 때문에 다이아몬드의 핵생

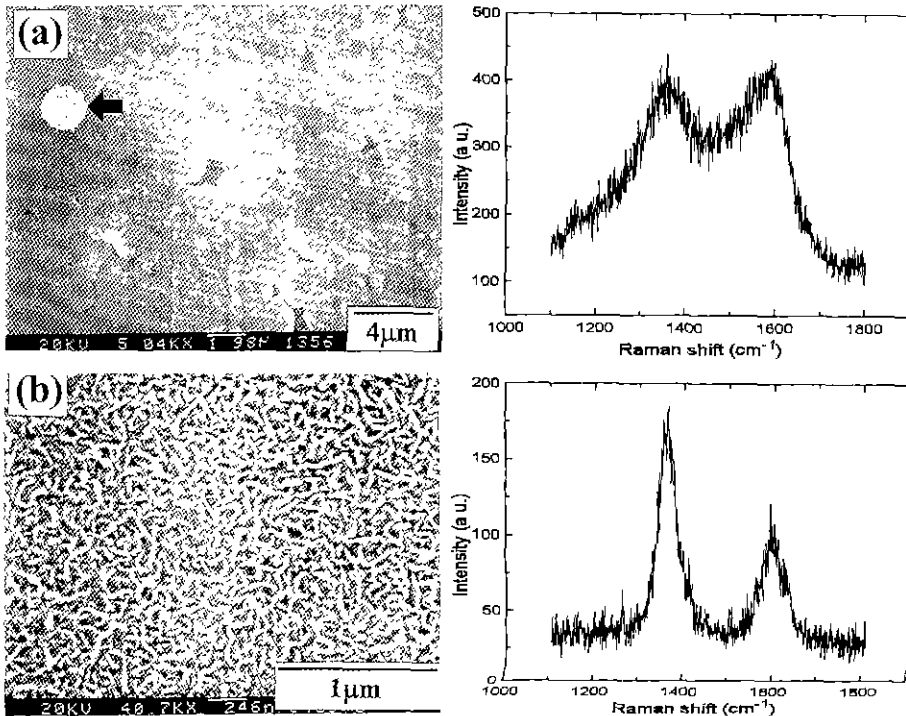


Fig. 9. SEM micrographs and their Raman spectra of (a) the diamond nuclei formed under the condition of substrate temperature of 750°C and deposition time of 10h, and (b) the silkworm-shaped carbon phase formed under the condition of substrate temperature of 825°C and deposition time of 30 min. The BEN condition being the filament temperature of 2300°C , methane concentration of 20%, bias voltage of -300V , gas flow rate of 100 sccm, and deposition pressure of 2.1 Torr.

성에는 별로 영향을 주지 않았다. sp^2 상 중에서 흑연 결정은 다이아몬드의 핵생성 자리로 작용하는 것으로 알려져 있다.²⁴⁾ 이 실험에서 관찰되는 sp^2 상은 다이아몬드의 핵생성에 영향을 미치지 않았으므로 soot와 같은 on-ion 구조이거나 비정질 상일 것으로 추정된다.

4. 결 론

HFCVD 장치에서 핵생성 밀도에 미치는 BEN 공정 변수들의 영향을 연구하였다. 필라멘트 온도가 높을수록 핵생성 밀도가 높아지는 경향을 나타냈고 기판 온도는 임계온도인 730°C 부근까지는 온도가 낮아질수록 핵생성 밀도의 증가를 가져왔으나 임계온도 이하에서는 거의 핵생성이 촉진되지 않았다. 필라멘트와 기판간의 거리는 핵생성 밀도에 별로 영향을 주지 않았다. 따라서 핵생성 밀도를 높이기 위해서는 필라멘트의 온도를 가능한 올리고 기판 온도는 임계 온도 가까이에서 유지하는 것이 바람직하다.

인가 전압의 세기는 glow discharge의 형성 유무에 영향을 주는데, glow를 유지할 수 있을만한 전압의 세기 이상에서는 핵생성 밀도에 별로 변화가 없었다. 처리 시간에 따라 핵생성 밀도는 2시간까지는 증가하였으나 그 이후에는 포화되어 더 이상 높아지지 않았다. 메탄 농도는 5%에서 20%까지 변화시켰는데, 농도가 증가될수록 핵생성 밀도는 증가하였고 반면에 평균 입자 크기는 감소하였다.

핵의 모양은 실험한 메탄 농도의 범위에서 반구형으로 나타났고 라만 분석결과 미세결정질 다이아몬드로 판단되었다. 다이아몬드의 핵생성과 함께 누에 모양의 sp^2 탄소 상이 같이 증착되었는데 기판 온도가 올라갈수록 그 양이 증가하여 800°C 이상에서는 주로 이 상이 형성되었다. 이 상은 다이아몬드의 핵생성에 영향을 미치지 않았으며 soot와 같은 라만 스펙트럼을 나타냈다.

본 연구에서 결정한 HFCVD 장치에서 BEN 공정의 최적 조건은 필라멘트 온도 2300°C, 기판 온도 750°C, 인가 전압 300V, 메탄 농도 20%, 증착 시간 2시간이었다. 또한 이 조건으로 얻을 수 있는 최대 핵생성 밀도는 $\sim 2 \times 10^9/cm^2$ 이었다.

감사의 글

본 연구의 일부는 한국과학기술원 재료계면공학연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원금에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다. 또한 본 논문을 정리하는데 많은 도움을 준 구상윤 학생에게도 감사의 뜻을 표합니다.

REFERENCES

1. A. Sawabe and T. Inuzuka, "Growth of Diamond Thin Films by Electron Assisted Chemical Vapor Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **46**(2), 146-47 (1985).
2. S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura and T. Muto, "Generation of Diamond Nuclei by Electric Field in Plasma Chemical Vapor Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **58**(10), 1036-38 (1991)
3. H. Liu and D.S. Dandy, "Studies on Nucleation Process in Diamond CVD : an Overview of Recent Developments," *Diamond Relat Mater.*, **4**, 1173-88 (1995).
4. B.R. Stoner and J.T. Glass, "Textured Diamond Growth on (100) -SiC via Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **60**(6), 698-70 (1992).
5. X. Jiang, C.-P. Klages, R. Zachai, M. Hartweg and H.-J. Fusser, "Epitaxial Diamond Thin Films on (001) Silicon Substrates," *Appl. Phys. Lett.*, **62**(26), 3438-40 (1993)
6. C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Muller-Sebert and P. Koidl, "Oriented CVD Diamond Films: Twin Formation, Structure and Morphology," *Diamond Relat Mater.*, **3**, 373-81 (1994).
7. D.K. Milne, P.G. Roberts, P. John, M.G. Jubber, M. Liehr and J.J.B. Wilson, "Epitaxy of Diamond on Silicon," *Diamond Relat Mater.*, **4**, 394-400 (1995).
8. T. Tachibana, K. Hayashi and K. Kobashi, "Azimuthal Rotation of Diamond Crystals Epitaxially Nucleated on Silicon {001}," *Appl. Phys. Lett.*, **68**(11), 1491-92 (1996).
9. W. Zhu, F.R. Sivazlian, B.R. Stoner and J.T. Glass, "Nucleation and Selected Area Deposition of Diamond by Biased Hot Filament Chemical Vapor Deposition," *J. Mater. Res.*, **10**(2), 425-30 (1995).
10. Q. Chen and Z. Lin, "Electron-emission-enhanced Diamond Nucleation on Si by Hot Filament Chemical Vapor Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **68**(17), 2050-52 (1996)
11. Q. Chen, L.-X. Wang, Z. Zhang, J. Yang and Z. Lin, "Epitaxially Oriented Growth of Diamond on Silicon by Hot Filament Chemical Vapor Deposition," *Appl. Phys. Lett.* **68**(2) 176-78 (1996).
12. Y. Ma, T. Tsurumi, N. Shinoda and O. Fukunaga, "Effect of Bias Enhanced Nucleation on the Nucleation Density of Diamond in Microwave Plasma CVD," *Diamond Relat Mater.*, **4**, 1325-30 (1995).
13. P. Reinke, P. Kania, P. Oelhafen and R. Guggenheim, "Investigation of the Nucleation Mechanism in Bias-enhanced Diamond Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1), 22-24 (1996).
14. X. Jiang, R. Six, C.-P. Klages, R. Zachai, M. Hartweg and H.-J. Fubei, "The Effect of Substrate Bias Voltage on the Nucleation of Diamond Crystals

- in a Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition Process," *Diamond Relat. Mater.*, **2**, 407-12 (1992).
15. J. Gerber, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt and J. Robertson, "Experimental Characterization of Bias-enhanced Nucleation of Diamond on Si," *Diamond Relat. Mater.*, **4**, 559-62 (1995).
 16. Z.-H. Huang, P.H. Cutler, N.M. Miskovsky and T.E. Sullivan, "Theoretical Study of Field Emission From Diamond," *Appl. Phys. Lett.*, **65**(20), 2562-64 (1994).
 17. O.M. Kuttel, O. Groning, E. Schaller, L. Diederich, P. Groning and L. Schlapbach, "Electron Field Emission From a Cesium NEA Diamond (100) Surface: an Activation Concept," *Diamond Relat. Mater.*, **5**, 807-11 (1996).
 18. B.R. Stoner, G.H. Ma, S.D. Wolter, W. Zhu, Y.-C. Wang, R.F. Davis and J.T. Glass, "Epitaxial Nucleation of Diamond on β -SiC via Bias-enhanced Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition," *Diamond Relat. Mater.*, **2**, 142-46 (1993).
 19. B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, ch. 4, Wiley-Interscience, New York, 1980.
 20. B.W. Sheldon, R. Csencsits, J. Rankin, R.E. Boekenhauer and Y. Shigesato, "Bias-enhanced Nucleation of Diamond during Microwave-assisted Chemical Vapor Deposition," *J. Appl. Phys.*, **75**(10), 5001-08 (1994).
 21. K.L. Menningen, M.A. Childs, H. Toyoda, L.W. Anderson and J.E. Lawler, "Evaluation of a Substrate Pretreatment for Hot Filament CVD of Diamond," *J. Mater. Res.*, **9**(4), 915-20 (1994).
 22. S. Yugo, T. Kimura and T. Kanai, "Nucleation mechanisms of diamond in plasma chemical vapor deposition," *Diamond Relat. Mater.*, **2**, 328-32 (1992).
 23. D.S. Knight, R. Weimer, L. Pilione and W.B. White, "Surface-enhanced Raman Spectroscopy of Chemical Vapor Deposited Diamond Films," *Appl. Phys. Lett.*, **56**(14), 1320-22 (1990).
 24. W.R.L. Lambrecht, C.H. Lee, B. Segall, J.C. Angus, Z. Li and M. Sunkara, "Diamond Nucleated by Hydrogenation of the Edges of Graphitic Precursors," *Nature*, **364**(12), 607-10 (1993).