

Diamond thin film deposition on Ni in microwave plasma CVD

Jin Kon Kim[†], Su Chak Ryu and Hyun Cho

Department of Materials Engineering, Miryang National University, Miryang 627-702, Korea

(Received November 15, 2002)

(Accepted November 25, 2002)

Abstract Two different approaches, namely two-step deposition process and Bias-Enhanced Nucleation (BEN) technique have been examined for deposition of high quality diamond thin film on polycrystalline Ni which has low chemical activity with the carbon neutrals provided from the CH₄/H₂ mixtures. A two-step deposition process, consisted of pre-deposition of soot layer at lower temperatures and subsequent deposition at higher temperature condition, has been developed to deposit diamond layer directly on Ni substrate. Diamond particles were observed after deposition step at 925°C for 5 hours and those particles seem to be nucleated from the soot layer pre-deposited at lower temperatures (810°C). Diamond particles of a substantial size were found on Ni substrate after biasing -220 V for 10 minutes and subsequent deposition for 2 hours while no diamond particles were observed under the conditions without applied bias.

Key words Chemical vapor deposition of Diamond, Ni substrate, Soot layer, Bias enhanced nucleation

Microwave plasma CVD에서 Ni 기판에 다이아몬드 박막 증착

김진곤[†], 류수착, 조현

밀양대학교 신소재공학과, 밀양, 627-702

(2002년 11월 15일 접수)

(2002년 11월 25일 심사완료)

요약 2-step 증착법과 Bias-Enhanced Nucleation(BEN)법을 이용해 다결정 Ni 기판에 고품질의 다이아몬드 박막 합성을 연구하였다. 810°C에서 1시간 증착하여 soot층을 형성시킨 후 기판온도를 soot층의 형성이 억제되는 온도인 925°C로 올려 5시간 증착하는 2-step법을 통해 고품질의 다이아몬드를 합성할 수 있었다. 또한, 925°C에서 -220 V의 bias를 10분 동안 기판에 인가한 후 2시간 동안 증착하는 BEN법을 이용해 양질의 다이아몬드를 합성할 수 있었다. 925°C에서 bias 처리를 하지 않은 경우에는 10시간 동안 증착을 시도한 후에도 다이아몬드가 생성되지 않았다.

1. 서론

Ni은 그 결정구조가 입방정(fcc)이고 다이아몬드와 격자 일치도가 매우 높은 재료 중 하나(Ni은 3.52 Å, 다이아몬드는 3.56 Å)로서 다이아몬드의 epitaxial 화학증착(chemical vapor deposition, CVD)에 매우 적당한 기판 재료로 인식되어 많은 관심과 연구가 진행되어 왔다[1-3]. 그러나 Ni은 탄소에 대한 고용도가 높고, 낮은 압력에서 탄화수소의 분해에 강한 촉매 효과 때문에 Ni 기판 표면에 다이아몬드가 핵생성하여 성장하기 전에 흑연상의 soot 층이 형성되는 특성을 지닌다[3]. 이러한 soot 층은 크기가 1 μm 이하의 입자들로 응집되어 있고 입자

간의 접착력이 없기 때문에 증착된 다이아몬드의 방향성과 기판과의 접착력, 그리고 다이아몬드의 물성을 떨어뜨리는 결과를 나타내어 Ni 기판상에 다이아몬드 막 증착에 있어 큰 장애가 되어 왔다.

Ni 기판에 다이아몬드가 핵생성되기 위해서는 기판 표면에 탄소 또는 탄소와 수소가 과포화된 표면층의 형성이 필수적인 것으로 생각되어, 표면층을 형성하기 위한 장시간 합성이나 고상 탄소 또는 다이아몬드를 이용한 탄화과정이 중요한 핵생성 방법으로 알려져 있다[4-8]. 먼저 다이아몬드 분말이나 흑연 분말을 기판 표면에 분산시킨 후 수소 분위기에서 기판을 1050°C 이상으로 유지하여 분산된 다이아몬드나 흑연을 기판에 흡수시켜 탄소가 포화된 기판 표면층이 형성되도록 함으로써 다이아몬드 증착 과정에서 soot의 형성을 억제시켜 다이아몬드의 핵생성이 촉진된다. 이러한 고상 탄소를 이용한 전처리 방법에서는 기판온도를 1050°C 이상의 고온으로 올

[†]Corresponding author
Tel: +82-55-350-5453
Fax: +82-55-353-5457
E-mail: jkkim@mnu.ac.kr

려야 하며 고상 탄소를 기판에 미리 잔류시켜야 하는 단점이 있다.

다이아몬드의 기상화합성에서 전압 인가에 의한 글로우 방전이 다이아몬드 핵생성을 촉진시키는 것으로 알려져 있다[9-15]. 이러한 글로우 방전을 이용한 다이아몬드의 증착법은 주로 Si[9-18]이나 W과 같은 탄화물 형성 원소[19, 20]에 적용되었으나, 전이금속에서 연구된 바는 거의 없다. 최근에 다결정 Ni에서도 hot filament CVD법으로 글로우 방전을 이용하여 다이아몬드를 증착한 연구가 보고되었다[21].

본 연구에서는 microwave plasma CVD법을 이용해 다결정 Ni에 다이아몬드 박막을 증착하기 위해 두 가지 다른 접근법을 택하였다. 첫 번째는 Ni 기판에서 쉽게 형성되는 soot층을 기판 탄화 재료로 이용하는 2-step법이다. 즉 Ni 기판에서 다이아몬드 합성 전에 soot층이 형성되는 조건에서 기판 표면에 soot층을 형성시킨 후, soot층의 형성이 억제되는 조건에서 석출된 흑연을 식각과 함께 흡수시켜 기판 표면에 탄화층을 형성시켜 다이아몬드의 핵생성을 촉진시키고자 하였다. 두 번째 방법에서는 기판에 전압을 인가하여 다이아몬드의 핵생성을 촉진시키는 bias enhanced nucleation(BEN) 법을 이용해 기판 표면의 탄화 과정을 거치지 않고 직접 Ni 기판에 다이아몬드 박막을 증착하고자 하였다.

2. 실험 방법

실험은 일반적인 microwave plasma CVD 시스템에서

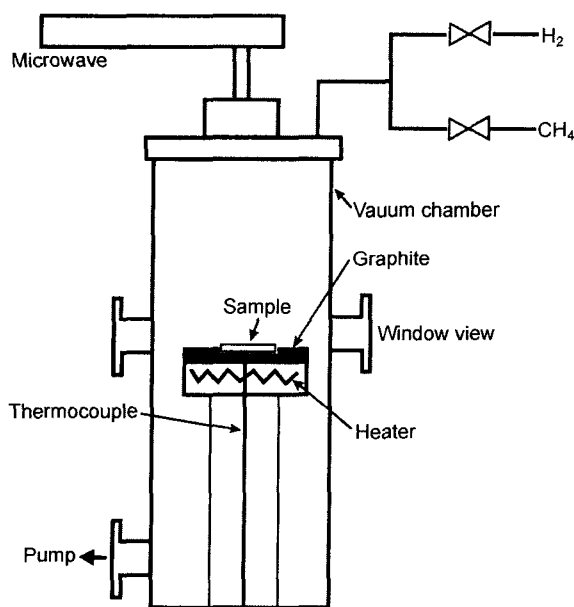


Fig. 1. Schematic diagram of Microwave Plasma assisted CVD system.

진행되었다. 본 연구에서 사용한 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 내경 14.6 cm, 높이 62 cm의 스테인레스강 소재 반응기 상부에 원료가스 주입부가 있고 그 밑에 graphite 지지대가 있으며, graphite 지지대 중심에 기판이 위치하게 된다. 기판의 온도는 graphite 지지대 하부에 R-type 열전대를 접촉시켜 측정하였다.

기판은 넓이가 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 이고 두께가 약 5 mm이며 순도 99.9%인 Ni 다결정 박판을 사용하였다. 기판 표면은 SiC 사포 1200번까지 연마한 후, 알루미나 연마제 $3 \mu\text{m}$ 입도까지 미세연마하고, 알코올과 아세톤으로 각각 5분간 초음파 세척하였다.

반응 용기 내의 압력은 60 torr, 수소와 메탄가스의 유량은 각각 4, 200 standard cubic centimeters per minute (sccm)로 유지하였다. 기판 탄화 재료로 soot를 이용하는 2-step 실험에서는 기판의 온도를 $810 \sim 950^\circ\text{C}$ 로 유지하고 10시간까지 증착하였다. BEN법을 이용한 두 번째 실험에서는 기판 온도는 2-step 실험에서 soot층이 형성되지 않는 온도인 925°C 로 유지하였고 음극 글로우를 형성시키기 위해 -220 V 전압을 가하고 10분간 유지한 후 전압 인가 없이 2시간 동안 증착하였다.

Ni 기판에 증착된 soot층과 다이아몬드 층을 주사전자 현미경, Raman spectroscopy를 이용하여 분석하였다. 증착된 시편의 증착상을 분석하기 위하여 micro-Raman scattering 분석을 하였다. Raman 분석에 사용된 laser의 광원은 Ar ion laser로 파장은 514 nm 이다. 측정영역은 wave number의 범위가 $1200 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ 로 2 cm^{-1} 간격으로 분석하였으며 시편에 조사된 laser beam의 지름은 $2 \mu\text{m}$ 이었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 증착 온도에 따른 증착 거동

Fig. 2(a)와 (b)는 각각 810°C 와 925°C 에서 1시간 증착한 후 Ni 기판의 SEM 사진이다. 810°C 에서는 작은 입자들이 Ni 기판 표면을 덮고 있으나, 925°C 에서는 아무런 입자도 형성되지 않고 금속표면을 그대로 유지하고 있다. Fig. 2(a)에서 보이는 작은 입자들은 soot 입자들로 생각되며, 925°C 에서는 이러한 soot 입자가 형성되지 않은 것을 알 수 있다. 또한 925°C 에서는 10시간까지 증착을 시도한 이후에도 soot층이나 다이아몬드층이 형성되지 않고 기판의 표면이 그대로 유지되었다.

Fig. 3은 Fig. 2에 나타낸 시편의 Raman 분석 결과이다. Fig. 3(a)에서 보면 Raman 스펙트럼에 두 개의 peak를 관찰할 수 있다. 1333 cm^{-1} 부근에 나타나는 peak로부터 다이아몬드가 형성되었음을 알 수 있고, 상

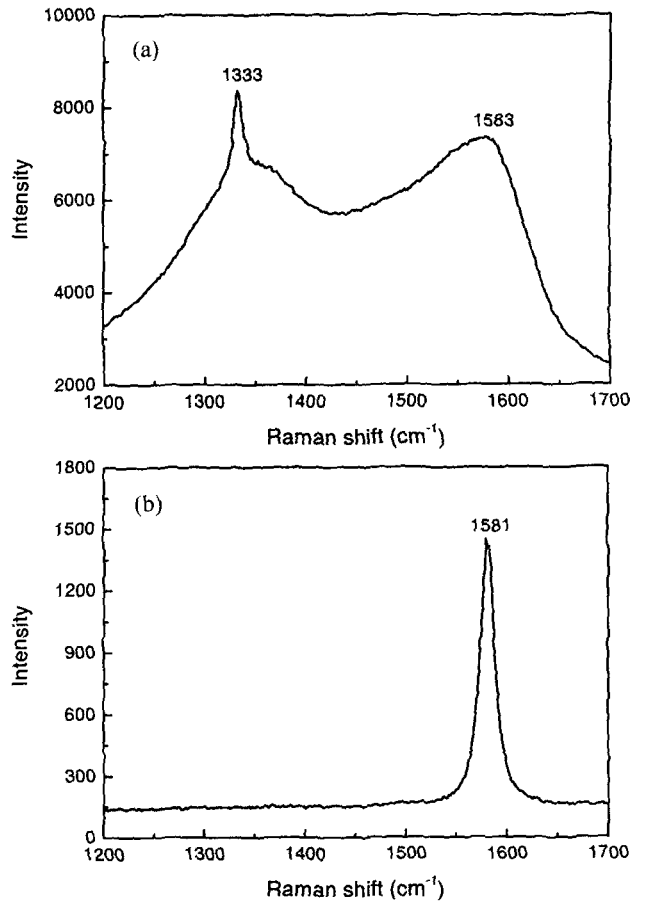
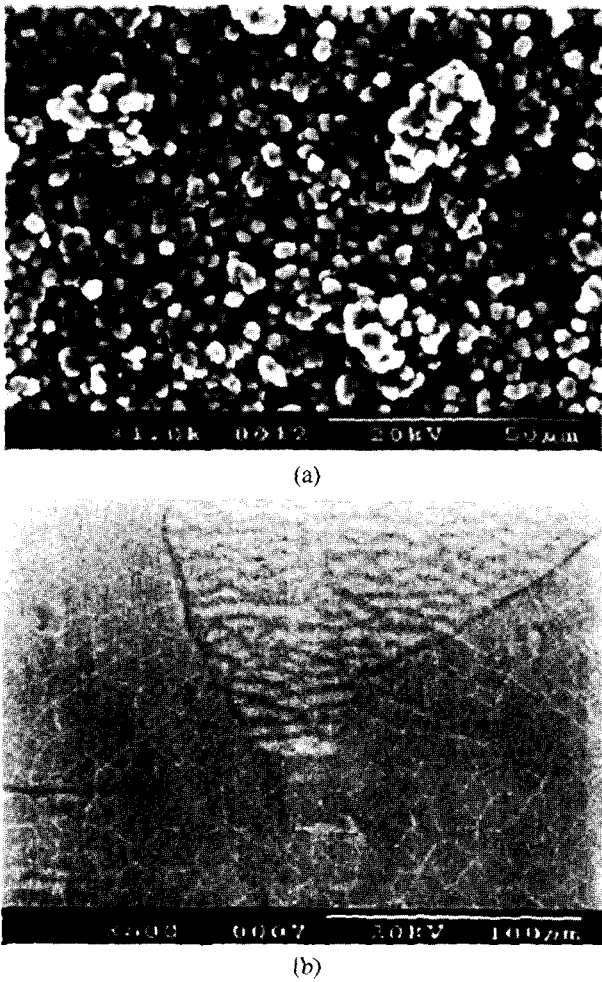


Fig. 3. Raman spectra of the surface of Ni substrates after deposition with 2 vol% CH₄ for 1 hr at (a) 810°C and (b) 925°C.

Fig. 2. SEM micrographs of Ni substrates after deposition with 2 vol% CH₄ for 1 hr at (a) 810°C and (b) 925°C.

대적으로 넓게 나타나는 1583 cm⁻¹ 부근의 peak로부터 비정질 흑연상이 많이 포함되어 있음을 알 수 있다. 이러한 입자들은 손으로 만질 경우 손에 묻어나올 정도로 결합력이 낮아서 Ni 기판으로부터 쉽게 분리된다. 따라서 soot 층 위에 다이아몬드가 형성되는 경우라도 다이아몬드와 기판간의 결합력이 낮아 다이아몬드의 증착에 제약이 된다. Fig. 3(b)는 soot 입자가 형성되지 않은 금속표면의 Raman 분석 스펙트럼으로 명확히 흑연상이 형성된 것을 알 수 있다. 그러나 이러한 흑연상은 SEM이나 OM에서는 관찰되지 않는 것으로 보아 Ni 기판 표면에 매우 얇은 박막 형태로 존재하고 있다고 생각된다. 그러나 그와 같은 흑연 박막이 증착 과정에서 형성되는지 또는 냉각 과정에서 나타나는지는 확실하지 않다.

3.2. 2-step 법을 이용한 다이아몬드 막 증착

Fig. 4(a)와 (b)는 기판의 온도를 soot층이 형성되는 810°C에서 1시간 증착한 후 그 상태에서 기판의 온도를

925°C로 올려 각각 1시간과 5시간 동안 증착한 Ni 기판 표면의 SEM 사진이다. 925°C에서 1시간 증착한 경우에 기판 표면은 810°C에서 형성되었던 soot 층이 없어지고 어떤 입자도 관찰되지 않았다. 그러나 925°C에서 5시간 증착한 후에는 soot 층을 대신하여 각 면이 평평하고 각진(faceted surface) 다이아몬드가 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 5는 Fig. 4에 나타낸 Ni 기판 표면의 Raman 분석 결과이다. Fig. 5(a)에 나타낸 Raman 스펙트럼은 Fig. 3(b)와 같이 투명한 흑연 박막층만이 기판 표면에 형성되었음을 보여준다. 따라서 810°C에서 1시간 증착하는 동안에 생성된 soot는 이후 925°C에서 1시간 증착하는 과정에서 소멸하였음을 알 수 있다. 925°C에서 5시간 증착한 시편에서 관찰된 다이아몬드는 Fig. 5(b)의 Raman 스펙트럼에서 알 수 있는 바와 같이 sp₂ 결합이나 다른 결합의 양이 적은 고품질의 다이아몬드임을 알 수 있다. 기판 표면에서 다이아몬드가 형성되지 않은 부위에서는 soot 입자들이 없는 깨끗한 표면이 관찰되었다. 이러한 결과로부터 925°C에서 1시간 증착하는 동안에는 다이아몬드가 생성되지 않았으나 시간이 경과할수록 기판에서

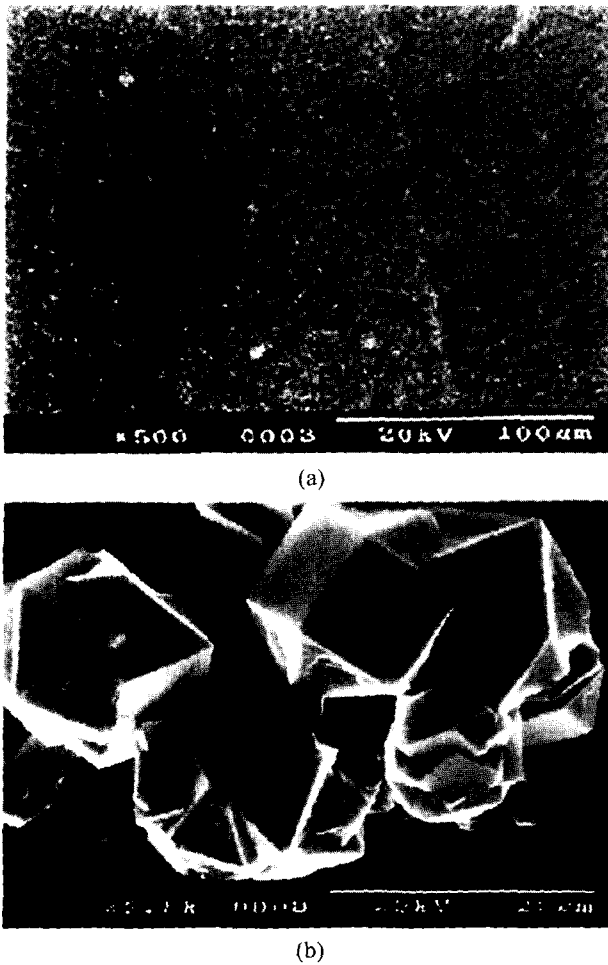


Fig. 4. SEM micrographs of Ni substrates after deposition with 2 vol% CH₄ at 810°C for 1 hr and then at 925°C for (a) 1 hr and (b) 5 hrs.

다이아몬드의 핵생성과 성장이 이루어진 것을 확인할 수 있다. 이와 같이 810°C에서 형성된 soot가 925°C에서 다시 제거되는 이유는 기판의 온도가 증가함에 따라 soot로 석출된 흑연의 식각 속도가 증가하며[22] 또한 Ni 기판으로의 흡수가 증가하여[23] soot 층의 탄소가 제거되고 soot 입자 내부에 쌓여 있던 금속 입자는 다시 기판에 재결정되기 때문으로 생각된다.

Soot 층 생성 및 제거 단계를 거친 기판에서의 다이아몬드 핵생성 기구로 표면 탄화층 형성 기구를 생각할 수 있다. 기판에 형성된 soot가 기판의 온도가 증가함에 따라 기판에 흡수되어 기판 표면을 탄화시켜 다이아몬드가 핵생성될 수 있는 탄화층을 형성하는 기구이다. 기판의 탄화에 의한 soot 형성의 억제와 다이아몬드의 핵생성 촉진은 Yang 등[6]의 연구결과에서 보고된 바 있다. 그들은 기판에 다이아몬드나 흑연 등의 분말을 분산시킨 후 수소 분위기에서 1100°C로 기판을 열처리하여 분산된 흑연이나 다이아몬드를 기판에 분해 흡수시켜 기판을 탄화한 후, 기판 온도를 950°C로 낮추어 다이아몬드를

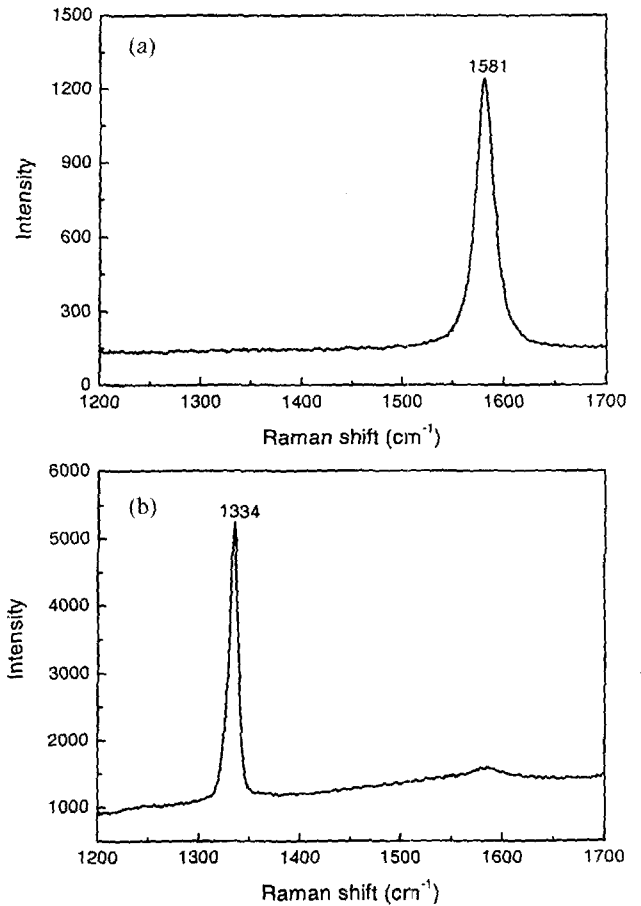


Fig. 5. Raman spectra of the surface of Ni substrates after deposition with 2 vol% CH₄ at 810°C for 1 hr and then at 925°C for (a) 1 hr and (b) 5 hrs.

증착하였다. 이때 다이아몬드의 핵생성이 촉진되는 기구를 고온에서 기판 표면에 Ni-C-H의 액상 상태가 형성되고 이를 950°C로 낮추었을 때 다시 응고하여 C와 H가 평형 농도 이상으로 다량 함유된 Ni-C-H의 고상층이 형성되고 여기서 다이아몬드가 핵생성된다고 설명하였다. 본 실험에서는 미리 흑연 등의 탄소 공급원을 기판에 제공하지 않고 저온에서 증착된 soot를 이용한 것과 고온의 수소분위기가 아닌 다이아몬드 증착 조건에서 soot를 제거하면서 다이아몬드 증착을 하였다는 차이가 있으나 기판에 형성시킨 soot가 기판에 흡수되어 표면에 탄소가 포화된 표면층을 형성하고 여기에서 다이아몬드의 핵생성이 촉진되는 과정은 유사할 것으로 판단된다.

3.3. BEN 법을 이용한 다이아몬드 필름 증착

Fig. 6은 기판온도 925°C에서 기판에 직접 -220 V의 bias를 인가하여 음극 글로우(negative glow)를 형성시켜 10분 동안 처리한 후 bias를 제거하고 2시간 동안 증착한 시편의 표면을 관찰한 SEM 사진이다. 사진에서 보



Fig. 6. SEM micrograph of Ni substrate bias-treated for 10 mins and then deposited for 2 hrs without bias with 2 vol% CH_4 at 925°C .

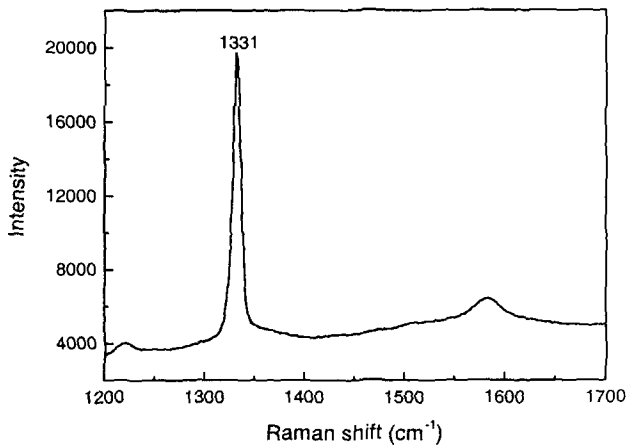


Fig. 7. Raman spectrum of the surface of Ni substrate bias-treated for 10 mins and then deposited for 2 hrs without bias with 2 vol% CH_4 at 925°C .

는 바와 같이 기관 표면에 각이 잘 발달된 양질의 다이아몬드가 생성되었다. Bias 없이 증착만 한 경우[Fig. 2(b)]와 비교해 보면 bias에 의해 핵생성이 촉진되었음을 알 수 있다.

Fig. 7은 Fig. 6에 나타낸 Ni 기관 표면에 생성된 다이아몬드 입자의 Raman 스펙트럼이다. 1331 cm^{-1} 에 나타나는 Raman peak로부터 양질의 다이아몬드가 형성되었음을 알 수 있고 약간의 흑연상도 존재하고 있음을 알 수 있다.

Ni 기관의 경우 기상 화학종과의 반응성과 탄소나 수소에 대한 흡수성 때문에 기관 표면층의 탄화와 같은 전처리 없이는 다이아몬드의 핵생성 속도나 밀도가 매우 낮아 다이아몬드 박막을 증착시키기 어렵다는 것은 10시간 동안 증착하여도 다이아몬드가 형성되지 않은 Fig. 2(b)에서 확인할 수 있었다. 그러나 글로우 방전을 이용하는 경우와 같이 기상 활성종의 농도를 높이거나 이온

이나 전자 등의 충돌이 영향을 미치는 경우 Ni 기관에서도 다이아몬드의 핵생성이 촉진되었다.

4. 결 론

Ni 기관에서 soot층의 형성은 기관 온도를 조절함으로써 억제할 수 있었다. 기관온도가 810°C 에서 1시간 증착한 경우에 기관 표면에 soot 층이 형성되었으나 925°C 에서는 10시간 동안 증착하여도 soot 층이 형성되지 않았으며 기관표면이 그대로 유지되었다.

Ni 기관에 저온에서 soot층을 형성시킨 후 soot층의 형성이 억제되는 고온으로 증착 조건을 변화시키는 2-step법을 통해 다이아몬드를 합성할 수 있었다. 810°C 에서 1시간 증착하여 기관에 soot층을 형성시킨 후 925°C 에서 5시간 증착했을 때 soot 층은 없어지고 양질의 다이아몬드가 합성되었다. 이는 soot가 기관에 흡수되어 표면에 탄소가 포화된 표면층을 형성하고 여기에서 다이아몬드의 핵생성이 촉진되어 다이아몬드 합성이 이루어진 것으로 판단된다.

Ni 기관에서 soot의 형성이 억제되는 온도인 925°C 에서 기관에 직접 -220 V 의 bias를 10분 동안 인가한 후 bias를 제거하고 2시간 동안 증착했을 때 bias가 다이아몬드 핵생성을 촉진시킴으로써 다이아몬드 입자를 합성할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] Y.H. Lee, K.J. Bachmann, J.T. Glass, Y.M. LeGrice and R.J. Nemanich, "Vapor Deposition of Diamond Thin Films on Various Substrates", *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 1916.
- [2] Y. Mori, H. Kawarada and A. Hiraki, "Properties of Metal/Diamond Interfaces and Effects of Oxygen Adsorbed onto Diamond Surface", *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 940.
- [3] W. Kalss, R. Haubner and B. Lux, "Diamond Deposition of Noble Metals", *Diamond and Related Mater.* 6 (1997) 240.
- [4] P.C. Yang, W. Zhu and J.T. Glass, "Diamond Nucleation on Nickel Substrates Seeded with Non-diamond Carbon", *J. Mater. Res.* 9 (1994) 1063.
- [5] W. Zhu, P.C. Yang, J.T. Glass and F. Arezzo, "Diamond Nucleation and Growth on Reactive Transition-metal Substrates", *J. Mater. Res.* 10 (1995) 1445.
- [6] P.C. Yang, R. Schlessler, C.A. Wolden, W. Liu, R.F. Davis and Z. Sitar, "Control of Diamond Heteroepitaxy on Nickel by Optical Reflectance", *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 2960.
- [7] A.K. Sikder, T. Sharda, D.S. Misra, D. Chandrasekram, P. Veluchamy, H. Minoura and P. Selvam, "Diamond

- Deposition on Ni/Ni-diamond Coated Stainless Steel Substrates", *J. Mater. Res.* 14 (1999) 1148.
- [8] P.C. Yang, C.A. Wolden, W. Liu, R. Schlessler, R.F. Davis, J.T. Prater and Z. Sitar, "Coalesced Oriented Diamond Films on Nickel", *J. Mater. Res.* 13 (1998) 1120.
- [9] 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 (1991) 1036.
- [10] X. Li, Y. Hayashi and S. Nishino, "In-situ Ellipsometry Study of Initial Stage of Bias-enhanced Nucleation and Heteroepitaxy of Diamond on Silicon (100) by Hot Filament Chemical Vapor Deposition", *Diamond Relat. Mater.* 6 (1997) 1117.
- [11] Q. Chen, J. Yang and Z. Lin, "Synthesis of Oriented Textured Diamond Films on Silicon via Hot Filament Chemical Vapor Deposition", *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 1853.
- [12] Q. Chen and Z. Lin, "Experimental Approach to the Mechanism of the Negative Bias Enhanced Nucleation of Diamond on Si via Hot Filament Chemical Vapor Deposition", *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 797.
- [13] G. Sanchez, W.L. Wang, M.C. Polo and J. Esteve, "Nucleation of Diamond on Silicon by Biased HFCVD: A Comparative Study", *Diamond Relat. Mater.* 7 (1998) 200.
- [14] W.L. Wang, K.J. Liao, J. Wang, L. Fang, P.D. Ding, J. Esteve, M.C. Polo and G. Sanchez, "Mechanism of Diamond Nucleation Enhancement by Electron Emission via Hot Filament Chemical Vapor Deposition", *Diamond Relat. Mater.* 8 (1999) 123.
- [15] B.H. Song and D.Y. Yoon, "The Effect of d.c. Glow Discharge on Hot Filament Chemical Vapor Deposition of Diamond", *Diamond Relat. Mater.* 9 (2000) 82.
- [16] X. Jiang, E. Boettger, M. Paul and C.P. Klages, "Approach of Selective Nucleation and Epitaxy of Diamond Films on Si(100)", *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 1519.
- [17] B.R. Stoner, G.M. Ma, S.D. Wolter and J.T. Glass, "Characterization of Bias-enhanced Nucleation of Diamond on Silicon by Invacuo Surface Analysis and Transmission Electron Microscopy", *Phys. Rev. B* 45 (1992) 11067.
- [18] J. Gerber, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt and J. Robertson, "Experimental Characteristics of Bias-enhanced Nucleation of Diamond on Si", *Diamond Relat. Mater.* 4 (1995) 559.
- [19] M.D. Whitfield, D. Rodway, J.A. Savage, J.S. Foord and R.B. Jackman, "Biased Enhanced Nucleation of Diamond on Metals: An OES and Electrical Investigation", *Diamond Relat. Mater.* 6 (1997) 658.
- [20] S.D. Wolter, J.T. Glass and B.R. Stoner, "Bias Induced Diamond Nucleation Studies on Refractory Metal Substrates", *Appl. Phys. Lett.* 77 (1995) 5119.
- [21] J.M. Huh and D.Y. Yoon, "Enhanced Nucleation of Diamond on Polycrystalline Ni by d.c. Glow Discharge in Hot Filament CVD", *Diamond Relat. Mater.* 9 (2000) 1475.
- [22] W.L. Hsu, "Chemical Erosion of Graphite by Hydrogen Impact: A Summary of the Database Relevant to Diamond Film Growth", *J. Vac. Sci. Technol.* A6 (1998) 1803.
- [23] P.S. Weiser, S. Praver, D.N. Jamieson and R.R. Manory, "Enhanced Diffusion of C in Fe under CVD Diamond Deposition Conditions", *Thin Solid Films* 290 (1996) 186.