

## LPCVD 장치를 이용한 메탄과 수소 혼합기체로부터 다이아몬드 박막의 제조

金象均 · 崔珍鎭<sup>†</sup> · 朱光烈<sup>†</sup>  
서울대학교 자연과학대학 화학과  
(1990. 3. 26 접수)

## A Diamond-like Film Formation from (CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>) Gas Mixture with the LPCVD Apparatus

Sang Kyun Kim, Jin-Ho Choy<sup>†</sup>, and Kwang Yul Choo<sup>†</sup>  
Department of Chemistry, Seoul National University Seoul 151-742, Korea  
(Received March 26, 1990)

**요 약.** 일반적인 화학증기증착(CVD : Chemical Vapor Deposition) 실험에서 반응기작을 연구할 수 있는 LPCVD(Low Pressure CVD) 장치의 설계 및 제작에 관한 것과, 특히 이 장치를 이용하여 메탄, 수소의 혼합기체와 헬륨을 완충(buffer) 가스로 사용하여 p-type(111) Si wafer 위에 다이아몬드 박막(diamond film)을 얻고자 시도한 것에 대하여 기술하였다. 실험은 두 가지 방법으로 나누어서 행하였다. (1) Si wafer를 반응기 안에 있는 heater(약 480°C) 위에 놓고 두 개의 다른 inlet 가스관을 사용하여 실험하였다. Phosphoric acid로 coating된 하나의 관은 microwave discharge시킨 수소 기체를 흘려주는데 사용하였고, 다른 관은 discharge시키지 않은 메탄 기체를 흘려주는데 사용하였다. 그 결과로 무정형 탄소 뭉치 화합물(amorphous carbon cluster)을 얻었다. (2) 수소와 메탄을 동시에 discharge시켜 plasma 상태인 discharge tube 안에 Si wafer를 넣고 증착시켜, 그 결과로 다이아몬드 구조를 갖는 반응생성물을 얻었다.

**ABSTRACT.** We describe how to design and construct a LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) apparatus which can be applicable to the study of reaction mechanism in general CVD experiments. With this apparatus we have attempted to make diamond like carbon films on the p-type (111) Si wafer from (H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>) gas mixtures. Two different methods have been tried to get products. (1) The experiment was carried out in the reactor with two different inlet gas tubes. One coated with phosphoric acid was used for supplying microwave discharged hydrogen gas stream, and methane has been passed through the other tube without the microwave discharge. In this method we got only amorphous carbon cluster products. (2) The gas mixture (H<sub>2</sub> + H<sub>4</sub>) has been passed through the discharge tube with the Si wafer located in and/or near the microwave plasma. In this case diamond-like carbon products could be obtained.

### 서 론

다이아몬드(diamond)는 자연생성물 중 가장 경도가 강하고, 대부분의 화학물질들에 대하여 반응성이 작으며, 마찰계수가 작기 때문에 연마제, 혹은

절삭용구 등 공업재료로 사용되어 왔다. 또한 다이아몬드는 대단히 좋은 열전도도를 가질 뿐만 아니라 매우 큰 전기 절연성과 가시광선과 적외선에 이르는 영역에서 높은 광투과도를 가진다. 이와 같이 우수한

물리적 특성 때문에 반도체 분야에서 다이아몬드의 응용은 연구의 초점이 되었으며 따라서 다이아몬드 결정의 합성방법이나, 다이아몬드 박막증착법에 관한 많은 연구가 최근까지 행하여져 왔고, 또한 앞으로도 보다 많은 연구가 시행될 것이다.

Bundy<sup>1</sup> 등이 1955년에 발표한 것과 같이, 고온(>1500°C), 고압(>50 kbar) 하에서 탄소로부터 다이아몬드를 합성하는 방법은 이미 실용화되어 있다. 그러나 이 방법은 고온, 고압이 필요하기 때문에 제조 장비가 매우 비싸고 제조기술 또한 용이하지 않아 특수한 목적에만 한정되어 왔다.

이러한 제한성을 극복하고자 많은 연구가 시도되었으며, 현재에는 열역학적으로 흑연상 탄소(graphite)가 다이아몬드보다 더 안정한 상태인 저압 상태에서도 다이아몬드를 합성할 수 있는 여러 방법들이 제안되었다<sup>2-5</sup>. 그리고 위에서 언급한 것과 같은 준안정상태(meta stable state)에서 다이아몬드를 합성하는 여러 가지 방법들과 시도들은 De Vries<sup>6</sup>와 Hsiao-Chu Tsai<sup>7</sup> 등에 의하여 정리되어 보고되었다.

1958년 Union Carbide 사의 Eversole<sup>8</sup>은 약 1000°C, 수 torr의 압력하에서 탄화수소(hydrocarbon) 가스를 열분해시켜 저압상태에서 다이아몬드를 최초로 기상합성하는데 성공하였다. 그 후에 소련 모스크바 물리화학 연구소의 Derjaguin<sup>9</sup> 등에 의하여 Eversole의 연구결과가 확인되었다. 그 후 Chemical Vapor Deposition(CVD)<sup>2-7,9-14</sup>, Ion Beam Deposition<sup>15-17</sup>, Sputter Deposition<sup>18</sup> 등과 같은 다양한 방법에 의한 다이아몬드 기상합성 연구의 성공한 예가 활발히 보고되었다. 이러한 방법 중 증착속도 면에서나, 경제성을 고려하여 볼 때 CVD 방법이 가장 우수한 것으로 알려져 있다<sup>6,7</sup>.

앞서 행한 많은 CVD 방법에 의한 다이아몬드의 합성 실험결과에서 탄화수소 가스만 넣어주고 행할 때보다 탄화수소와 과잉량의 수소가스를 동시에 넣어주고 증착시키면, 증착속도가 커지는 것은 물론이며, 얻어진 반응생성물의 결정성도 훨씬 우수하다고 확인되었다. 이러한 일련의 실험결과로부터 과잉량의 수소가 다이아몬드 결정화 반응에 매우 중요한 역할을 한다고 생각되어 왔으며, 그 이유로 과잉량의 수소 분자로부터 생성되는 원자상수소

(atomic hydrogen)가 반응에 관여하는 것이라는 논의가 제안되었다<sup>6,9</sup>.

위의 제안된 논의에 따른다면 원자상 수소는 물론 증착되는 반응에도 관여하지만, 실제 실험 중에서 증착과정과 동시에 일어나는 etching 과정에도 관여한다. Etching 과정으로 원자상 수소의 역할을 설명하면 다음과 같다. 실제로 기질(substrate) 위에 탄화수소 가스로부터 탄소가 증착될 때에는 열역학적으로 안정한 흑연 구조를 갖는 탄소와 준안정상태인 다이아몬드 구조를 갖는 탄소가 서로 섞인 탄소 덩치 화합물(carbon cluster compound)을 형성한다. 그런데 원자상 수소와 흑연 구조의 탄소가 반응하여 메탄(methane)이 되어 etching될 때의 활성화 에너지가 다이아몬드 구조의 탄소가 반응하는 경우보다 약 7~9 kcal/mole 정도 작고, 따라서 etching되는 반응속도도 흑연 구조를 갖는 탄소의 경우가 논문에 따라 다르지만 수십배에서 수백배 정도 빠르다고 보고되었다<sup>20</sup>. 그러므로 원자상 수소의 농도가 충분히 높은 상태에서는 흑연 구조의 탄소가 다이아몬드 구조의 탄소보다 상대적으로 많이 제거되기 때문에 열역학적으로 흑연 보다 불리한 다이아몬드 구조의 탄소를 선택적으로 증착시킬 수 있다는 결론을 얻을 수 있게 된다.

만약 이러한 반응기작(mechanism)이 타당하다면 다이아몬드의 증착속도를 증가시키거나, 다이아몬드 구조를 갖는 것만 선택적으로 얻기 위해, 탄화수소와 수소분자의 열분해반응시 평형상태보다 높은 농도의 원자상 수소를 만드는 방법의 제시가 꼭 필요하게 된다. 물론 위와 같은 반응 기작은 가설에 기초를 두고 있으며, electron<sup>19</sup>이나 C<sup>+</sup> ion<sup>16</sup> 등이 중요한 역할을 한다는 논문들도 보고된 바 있다.

그 이후로부터 저압상태에서는 흑연보다 열역학적으로 불리한 다이아몬드 구조를 갖는 반응생성물을 얻기 위해 여러 가지 개선된 CVD 방법이 개발되었다. 그 중 문헌에 보고된 대표적인 것들로는 heated tungsten filament(HF) CVD<sup>5,10</sup>, rf plasma CVD<sup>3,14</sup>, microwave plasma CVD<sup>4,11-13</sup> 등을 들 수 있다.

본 논문에서는 우선 CVD 실험 중에서 반응기작에 대한 연구를 할 수 있는 LPCVD(Low Pressure CVD) 장치 제작에 대해 기술하였고, 특히 헬륨을

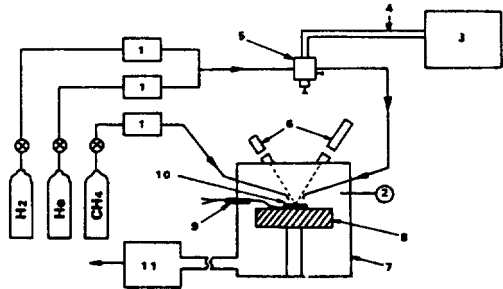


Fig. 1. Schematic diagram used in experiment 1. (1; mass flow controller, 2; pressure gauge, 3; microwave generator, 4; wave guide, 5; discharge cavity, 6; ellipsometric instrument, 7; reactor, 8; heater, 9; thermocouple, 10; substrate (Si wafer), 11; pump).

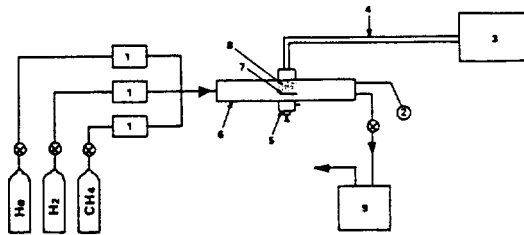


Fig. 2. Schematic diagram used in experiment 2. (1; mass flow controller, 2; pressure gauge, 3; microwave generator, 4; wave guide, 5; discharge cavity, 6; quartz tube, 7; substrate (Si wafer), 8; plasma, 9; pump).

완충(buffer) 가스로 사용한 수소, 메탄의 혼합기체로부터 두 가지 다른 방법으로 다이아몬드 박막을 얻고자 실험한 내용에 대하여 기술하였으며, 실험으로 얻은 반응생성물들은 SEM(Scanning Electron Microscope)과 XRD(X-Ray Diffractometer) 결과를 이용하여 논의하였다.

## 실 험

### 실험 장치의 제작

본 실험을 위해 제작한 LPCVD 장치는 Fig. 1~4에 나타내었다. 이 장치는 microwave를 발생시키는 부분, heater를 포함한 반응기(reactor) 부분, 가스의 유속(flow rate)을 제어하는 부분과 puming system 부분, ellipsometry 부분으로 크게 나누어 설명할 수 있다.

Microwave를 발생시키는 장치로는 OPTHOS

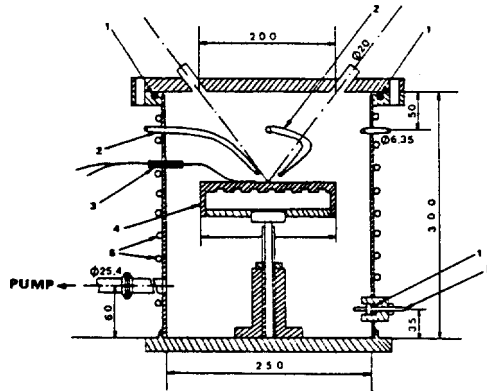


Fig. 3. Detail diagram of reactor and heater. (1; O-ring, 2; inlet gas tube, 3; thermocouple, 4; heater, 5; electrode, 6; cooling water line).

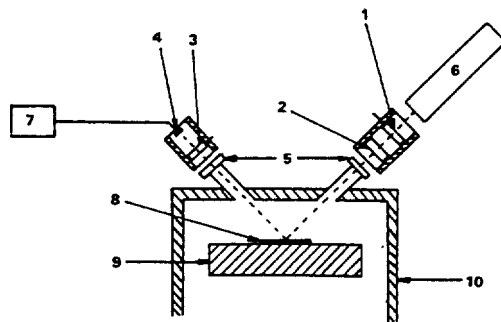


Fig. 4. Schematic diagram for ellipsometric instrument. (1; rotatable linear polarizer, 2; quarter wave compensator, 3; rotatable linear analyzer, 4; photo diode, 5; sapphire window, 5; He-Ne laser, 7; digital volt meter, 8; substrate (Si wafer), 9; heater, 10; reactor).

MODEL MPG 4M(2450 MHz, 최대 출력 100 W 이상)을 사용하였고, discharge cavity로는 Evenson type을 사용하였으며 직경 0.9 cm, 길이 16 cm의 석영관을 discharge tube로 사용하였다.

반응기는 스테인레스 강으로 만들었으며 구체적인 치수는 Fig. 3에 나타내었다. Heater는 Ni-Cr wire를 ceramic으로 둘러싼 후, 이를 다시 스테인레스 강으로 덮은 것을 사용하였고, 용량은 1.2 KW이다. Heater의 사용지 온도를 측정하기 위하여 K-type (Chromel-Alumel) 열전쌍(thermocouple)을 사용하였고, 일정한 전원의 공급과 온도를 유지하기 위하여 OMEGA 4001 KC power supply를 사용하였다. 또한 실험 중 반응기의 외벽이 뜨거워지는 것을

방지하기 위하여 냉각수 관을 설치하였다.

반응 중 유입되는 inlet 가스들의 유량을 조절하기 위하여 multichannel flow controller system(Edwards Model 1605)을 사용하였고, pumping system으로 mechanical pump(Edwards E2M2)을 장치하였다. 또한 실험 중 반응기내의 압력을 측정하기 위하여 pressure gauge로 Baratron(MKS) pressure transducer(221 AHS-B-1000)을 사용하였다.

제작한 ellipsometry 장치는 Fig. 4에 나타내었다. 광원은 He-Ne Laser(Spectra Physics 145-01, 632.8 nano-meter)를 사용하였으며 polarizer와 analyzer로는 Melles Griot Dichroic sheet polarizer(20.6 mm)를 사용하였고 compensator로는 같은 회사의 Quarter wave plate(20 mm)를 사용하였다. Polarizer와 analyzer는 회전 가능하게 제작하였고 compensator는 45°로 일정하게 고정시켜 사용하였다. 이때 사용한 detector로는 photodiode HP-3ML을 사용했고 output signal은 amplify하여 digital voltmeter로 측정했다.

#### 시 약

다이아몬드 박막을 제조하기 위하여 사용한 가스는 메탄가스(Matheson U. H. P Grade), 공업용 수소, 99.9% 헬륨이다. 박막을 입히기 위해 사용된 기질은 P-type Si(111) wafer를 사용하였고, 실험에 사용한 크기는 약  $5 \times 8 \times 1 \text{ mm}^2$ 이다. Si wafer는 SiC powder(#600)로 수 시간 동안 mechanical abrasion 시켜준 후 10 : 1  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$  용액에 수 시간 동안 담겨 세척하였고, 표면에 생겼을지도 모르는  $\text{SiO}_2$  산화막을 제거하기 위하여 1 : 10  $\text{HF-H}_2\text{O}$  용액으로 수 초간 etching 시켜주었고 deionized distilled water(DDW)로 최종 세척한 후 실험에 사용하였다.

#### 분석기기

최종 반응생성물의 미세구조 및 결정구조 분석을 위하여 scanning electron microscope(SEM JEOL 35 K)와 X-ray diffractometer(JEOL DX-GD-2,  $\text{CuK}\alpha\text{-Ni filtered}$  :  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )를 사용하였다.

#### 박막의 제조

본 연구에서는 두 가지 다른 방법으로 실험을 하여 보았다. (1) Si wafer를 반응기 안의 heater 위에 놓고 반응기 내부에도 원자상 수소가 존재할

수 있도록 수소와 헬륨의 혼합기체를 microwave discharge 시켜 heater 위에 올려놓은 기질위 약 1.5 cm 정도까지 phosphoric acid가 coating된 도관을 통과하여 흘러보내주고 메탄은 microwave discharge 시켜주지 않고 다른 도관을 통해 흘러주면서 실험을 하였다(Fig. 1). (2) 수소, 헬륨, 메탄의 혼합기체를 microwave discharge시켜 plasma 상태로 만들어진 조건하에 discharge tube 안에 기질인 Si wafer를 놓고 증착시켰다(Fig. 2)

**실험 1. 반응기 안에서의 실험.** Si wafer를 heater 위에 Fig. 2에서 나타낸것과 같이 올려 놓은 후 내부 압력이  $10^{-2}$  torr 정도가 될 때까지 pumping 시켜준 후 반응기 안의 heater를 켜서 기질의 온도가 약  $500^\circ\text{C}$ 가 되도록 하였다.

그 후 plasma 상태의 여러 energy rich한 화학종들 중에서 원자상 수소만 반응기 안의 기질근처까지 존재하게 해주기 위하여 수소, 헬륨 기체는 반응기 외부의 discharge tube에서 microwave discharge 시켜 phosphoric acid로 coating 한 0.25 inch 스테인레스 도관을 통과하여 반응기 안의 기질 위로 흘러주었고, 메탄 기체는 microwave 위로 흘러주었다. 이 때 도관의 끝부터 기질 위까지의 거리는 약 1.5 cm이다. 이 때 흘러준 메탄, 수소, 헬륨 기체의 유속은 각각 3~5 sccm, 80 sccm, 200~400 sccm이었고, 이 때 내부압력은 3~5 torr 정도가 되게 유지시켰다. 이 때 사용한 microwave discharge power는 약 30 W 정도로 유지시켰다.

**실험 2. discharge tube 안에서의 실험.** Si wafer를 quartz 도관안에 넣고 내부 압력이  $10^{-2}$  torr 정도가 되도록 pump를 이용하여 뽑아준 후, 수소와 헬륨의 유속을 각각 40~80 sccm, 200 sccm 정도 흘러주면서 microwave discharge시켜주었다. 10분 이상 지난 후 메탄가스를 3~5 sccm 정도를 흘러 보내주어 내부 압력이 1~4 torr 정도가 되게 하였다. Microwave discharge시켜 줄 때의 power는 주로 20 W 정도가 되게 하였다. Discharge tube 안의 plasma 중심으로부터 여러 위치에서 실험을 하여 보았다.

#### 결과 및 논의

##### 장치의 제작 및 의의

(a) **LPCVD 장치.** 전형적인 HF CVD, rf plasma CVD(P-CVD), mw P-CVD 장치는 기질을 plasma 상태인 영역에다 직접 놓고 반응을 시켰기 때문에 비록 다이아몬드인 반응 생성물이 나왔을지라도 plasma 상태에는 워낙 다양한 energy rich한 화학종(eg. 이온, 전자, 라디칼, ...)들이 존재하고, 또한 plasma 상태에서 일어나는 반응이 매우 복잡하기 때문에 구체적인 반응기작을 추론하기는 무척 어렵다.

본 논문에서 제작한 장치는 plasma 상태인 영역에서 반응시키는 plasma CVD 방법에 사용할 수 있고, heater를 이용한 일반적인 CVD 실험에도 이용할 수 있으며, 특히, 원자상 수소 등이 반응에 관여하는 CVD 실험에서는 plasma 상태에 존재하는 여러 energy rich한 화학종들 중에서 이온(ion)이나 전자(electron)들은 배제하고 우리가 원하는 원자상 수소 등만 반응기 외부에서 만들어 준 후에 phosphoric acid로 coating한 도관을 통하여 이를 반응기 안까지 선택적으로 가져올 수도 있기 때문에 일반적인 CVD 반응에서 구체적인 반응기작을 연구하는데 있어서 훨씬 유리한 장치라고 말할 수 있다.

그리고 다이아몬드 박막을 합성하기 위한 실험 중에 plasma를 발생시키기 위해 microwave를 사용한 이유는 다음과 같다.

첫째, 텅스텐 필라멘트 등에 의한 것에 비하여 plasma 상태를 용이하게 만들 수 있고 장시간 안정하게 다이아몬드를 합성할 수 있다. 둘째, rf P-CVD 장치보다 결정성장속도(growth rate)는 작지만 plasma density가 훨씬 크고 양질의 다이아몬드를 얻을 수 있다<sup>6,12,13</sup>.

물론 discharge cavity의 크기가 제한되기 때문에 큰 면적의 기질 위에 필름을 증착시키기는 힘들지만, 연구실 단위에서의 반응기작에 대한 연구에는 적합하다고 하겠다.

(b) **Ellipsometry 장치.** 실험 중 증착반응의 진행정도를 *in situ*로 monitoring하기 위해 ellipsometry 장치를 제작하였다. Ellipsometry는 타원으로 편광된 빛이 물질의 표면이나 필름으로 덮인 표면을 직각이 아닌 각도로 입사하게 되면, 반사되는 빛은 선형으로 편광되고 그 빛의 편광축이 바뀌는 정도는 표면의 광학적 상수(굴절률  $n$ , 흡수도  $k$ ), 표면에

있는 필름의 두께와 그 광학적 상수에 의해 결정되는 성질을 이용하여 반사된 타원 편광빛의 분석을 통하여 필름의 두께와 광학적 상수를 결정할 수 있는 방법이다<sup>21</sup>.

본 실험에서 만든 ellipsometry의 장치로 측정된 결과로는 기질의 표면에 증착된 각 지점의 두께가 불균일성을 갖고, 반사된 빛의 편광축의 각도를 정확하게 측정하는데의 어려움 등으로 정량적으로 이용할 수 있는 data는 얻지 못했으나 반응이 진행되어 증착이 되어가는 동안 반사된 빛의 편광축 각도의 변화가는 경향은 구별할 수 있어서 정성적인 반응의 진행여부는 알 수가 있었다.

#### 박막의 제조 결과

일반적으로 plasma 상태의 반응에서는 여러 가지 다양한 energy rich한 화학종들이 존재하고 여러 복잡한 반응이 일어나기 때문에 어떤 화학종들이 어떤 반응에서 중요한 역할을 하는지 알기 어렵다. 또한, 일반적인 plasma CVD 방법으로 행한 다이아몬드 박막증착실험으로는 서론에서 논의한 것과 같이 원자상 수소가 반응에 얼마나 중요한 역할을 하는지를 구체적으로 확인하기 힘들다.

이런 이유 때문에 실험 1과 실험 2로 나누어, plasma 상태에서 존재하는 여러 energy rich한 화학종들 중에서 원자상 수소만 선택적으로 반응기 안의 기질 근처까지 존재하게 하여 준 조건하에서 증착시켜 보았고, 또 plasma 상태 안에서 직접 기질을 놓고 실험하여 증착시켰다. 두 가지 실험방법으로 다이아몬드 박막을 합성하기 위해 여러 가지 조건하에서 실험하였다.

(a) **실험 1 방법(원자상 수소 존재하에 반응기 안의 heater 위에서 증착)으로 얻은 결과.** 이 실험 방법으로 얻어진 반응생성물의 SEM 분석결과는 Fig. 5와 같으며, 그 실험 조건은 Table 1과 같다. 이 때의 실험 조건은 수소, 헬륨의 유속이 각각 45, 200 sccm이었고, 수소의 유속은 Fig. 5의 A), B)에서 각각 4, 20 sccm 씩 되도록 흘러 주었다. 이 때, 반응온도는 약 480°C 정도로 유지되었고 반응시간은 20시간이었다. Fig. 8의 A), B)에서 보면 기질위에 붙어 있는 구형 입자는 외형상 다른 논문들<sup>25,9</sup>에서도 많이 나타난 것과 같은 무정형 탄소(amorphous carbon) 문치 화합물이라고 추정된다. 실험 1 방법으

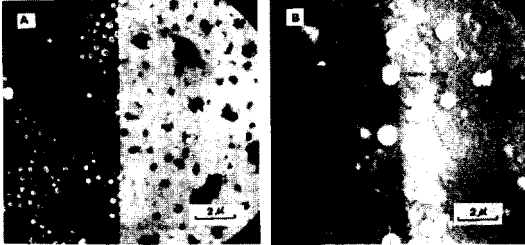


Fig. 5. SEM images of products obtained from two different ratios of gas mixtures.

H<sub>2</sub>:He:CH<sub>4</sub> (A; 45:400:4, B; 45:400:20).

Table 1. Crystal growth conditions for experiments 1

|                                    | A        | B         |
|------------------------------------|----------|-----------|
| total pressure (torr)              |          | 2         |
| flow rate (sccm)                   | 45:200:4 | 45:200:20 |
| H <sub>2</sub> :He:CH <sub>4</sub> |          |           |
| discharge power (watt)             |          | 30        |
| temperature (°C)                   |          | 480       |
| growth time (hour)                 |          | 20        |

로 얻어진 반응생성물은 기질 위에 붙어있는 양이 전체 표면에 비하여 매우 적어 X-ray 회절분석 결과 만족할 만한 회절상을 얻지 못하였으며, SEM 분석 결과로부터도, 뒤에 보여질 실험 2 방법의 Fig. 6의 B) 그림에서의 같은 각이진 형태의 다이아몬드 구조를 갖는 생성물은 얻지 못했다. 이러한 결과는 주어진 실험조건하에서 다음과 같은 설명들로 이해 되어질 수도 있을 것이다. 즉, 서론에서 언급한 것과 같이 다이아몬드 박막증착실험에서 중요한 역할을 하는 것이 원자상 수소보다는 plasma 상태의 어떤 다른 energy rich한 화학종들이 관여하거나, 또는 원자상 수소가 반응에 중요한 역할을 한다는 가정이 옳다면 phosphoric acid로 coating한 도관의 끝부터 기질 표면까지의 거리(약 1.5 cm)가 너무 떨어져 있기 때문에 실제로 반응이 일어나는 기질 위에는 충분한 원자상 수소의 농도가 이루어지지 않았기 때문이라고 생각된다.

(b) 실험 2 방법(plasma 상태 안에서 직접 증착)으로 얻은 결과. 이 때 얻어진 반응생성물의 SEM 분석결과는 Fig. 6과 같으며, 그 구체적인 실험조건은 Table 2에 정리하였다. 실험조건은 수소, 헬륨, 메탄의 유속이 각각 40, 200, 4 sccm이 되게 하였고,

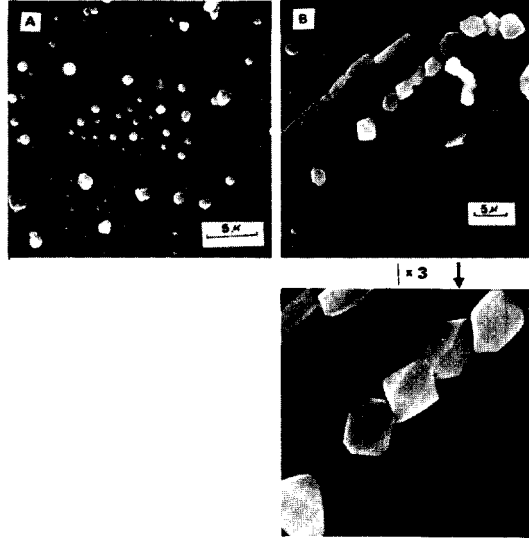


Fig. 6. SEM images of products obtained with two different distance from discharge cavity center.

(A: 4.8 cm, B: 3.8 cm).

Table 2. Crystal growth conditions for experiment 2

|  | A   | B        |
|--|-----|----------|
| total pressure (torr)                      |     | 1        |
| flow rate (sccm)                           |     | 40:200:4 |
| H <sub>2</sub> :He:CH <sub>4</sub>         |     |          |
| discharge power (watt)                     |     | 20       |
| distance from discharge cavity center (cm) | 4.8 | 3.8      |
| growth time (hour)                         | 7   | 6        |

이 때의 내부 압력은 1 torr로 유지하였으며 discharge power는 약 20 watt였다.

Fig. 6의 A)와 B)는 discharge cavity 중심으로부터의 거리가 각각 약 4.8 cm, 3.8 cm 떨어진 곳에서 실험하여 얻어진 반응생성물의 미세구조를 나타내며, 그 반응시간은 각각 7시간, 6시간이다. A) 사진에서 볼 수 있는 구형 입자들은 형태상 실험 1 방법의 Fig. 5에서도 나타난 바 있는 무정형 탄소 분자 화합물로 생각되어진다. B) 사진에서는 비교적 확실한 형태의 4 fold axis가 보이고 뚜렷하게 각이진 것으로 보아, 미세구조상으로 다이아몬드 구조를 갖는 탄소 결정이 성장됨을 확인하였다. B) 사진에서 볼 수 있는 반응생성물을 X-선 회절분석한 결과

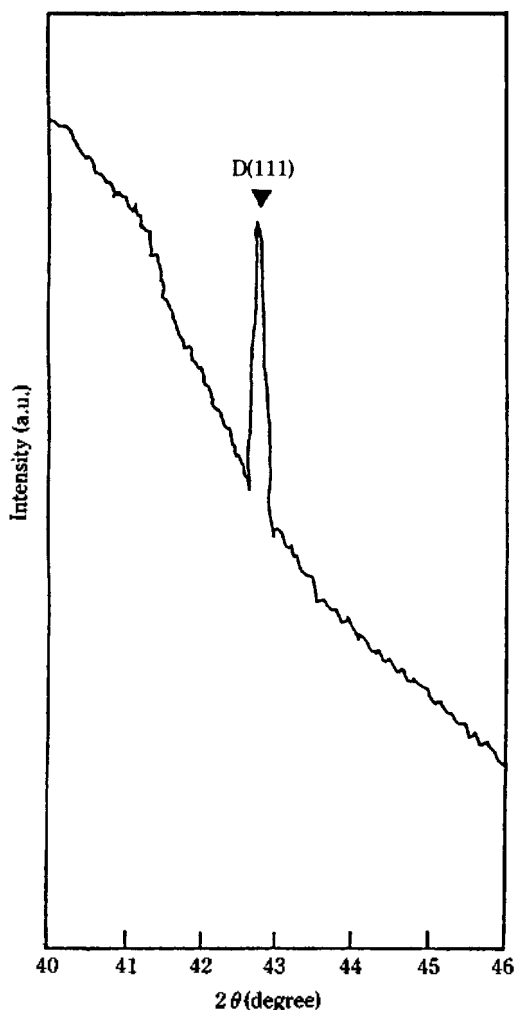


Fig. 7. XRD pattern of product obtained with B condition in experiment 2.

(slit: 4, cps: 100, scanning rate: 0.5/min, CuKa-Ni filtered with  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ).

Fig. 7에 나타낸 바와 같이  $2\theta = 43^\circ$  부근에서 다이아몬드(111) peak에 해당하는 회절상을 얻었으며, 이로부터 얻은 반응생성물은 다이아몬드 구조를 갖는다는 사실을 재확인하였다. 흑연의 intense peak (100)은  $2\theta = 20^\circ$  부근에서 나타나는데, 이와 같은 peak는 본 실험에서 제조한 다이아몬드 박막에서는 관찰되지 않았다.

Fig. 6의 A)와 B) 그림에서 나타난 결과를 비교해보면 discharge cavity 중심으로부터 기질을 놓은

곳까지의 거리가 A)에 비하여 가까운 B)의 경우에 다이아몬드 결정이 더욱 용이하게 생성됨을 알았으며, 이는 plasma density가 discharge cavity 중심으로부터 가까울수록 크다는 사실로 설명될 수 있을 것이다.

또한, Fig. 6의 B) 그림에서 보면 기질의 표면에 굽힌 자국이 있는 선을 따라 증착된 것으로 보아, 적당한 nucleation site를 만들어 주는 것이 중요하다는 사실을 추론할 수 있다.

### 결론

직접 제작한 LPCVD 장치를 이용하여 저압 상태에서 다이아몬드 박막을 제조하고자 시도한 것에 대하여 기술하였다. 앞서 행한 두 가지 실험방법 중, 메탄, 수소, 헬륨 혼합가스를 discharge cavity 안으로 흘려주면서 discharge시켜 증착실험을 시도한 바 다이아몬드 박막을 얻을 수 있었다. 또한 이번 실험에서 제작한 LPCVD 장치는 plasma CVD 방법은 물론 heater를 이용한 전형적인 CVD 방법으로도 실험할 수 있다. 특히 원자상 수소 등이 반응기작에 관계하는 실험에서는 plasma 상태에 존재하는 여러 energy rich한 화학종들 중에서 원하는 원자상 수소 등만 선택적으로 이용할 수 있기 때문에, CVD 실험의 반응기작을 연구하는데 있어서 다른 일반적인 CVD 실험장치보다 유리한 실험장치라고 말할 수 있다.

### 인용문헌

1. E. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, and R. H. Wendorf, Jr, *Nature*, **176**, 51 (1955).
2. R. Messier, A. R. Badizian, T. Badizian, K. E. Spear, and P. Bachmann., *Thin solid films*, **153**, 1 (1987).
3. R. S. Yalamachi and G. K. M. Thutupalli, *Thin solid films*, **164**, 103 (1988).
4. C. P. Chang, D. L. Flamm, D. E. Ibbotson, and J. A. Mucha, *J. Appl. Phys.*, **63**(5), 1774 (1988).
5. M. K. Seo, D. K. Kang, and J. H. Lee, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27**, 550 (1989).
6. De Vries, *Mat. Sci. Bull.*, **23**, 385 (1988).
7. H. C. Tsai and D. B. Bogy, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A**(5), 3287 (1987).

8. W. G. Eversol and U. S. Patent 3,030,188, July 23 (1958).
9. B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, and B. V. Dejaguin, *J. Cryst. Growth*, **52**, 219 (1981).
10. S. J. Harris, A. M. Weiner, and T. A. Perry, *Appl. Phys. Lett.*, **53**(17), 1605 (1988).
11. A. Ono, T. Baba, H. Funamoto, and A. Nishikawa, *Jap. J. Appl. Phys.*, **25**, L808 (1986).
12. M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, and N. Set, *Growth*, **62**, 642 (1983).
13. O. Matsumoto, H. Toshima, and Y. Kanzaki, *Thin solid films*, **128**, 341 (1985).
14. S. Matsumoto, *J. Matter Sci. Lett.*, **4**, 600 (1985).
15. S. Aisenburg, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A2**, 369 (1984).
16. S. R. Kasi, H. Kang, and J. W. Rabalis, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**, 1788 (1988).
17. K. Wasa and M. Kitabatake, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**, 1793 (1988).
18. B. A. Blanks and S. K. Rutledge, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**, 807 (1982).
19. A. Swabe and T. Imuzuka, *Thin solid films*, **137**, 89 (1986).
20. J. C. Angus, H. A. Will, and W. A. Stanko, *J. Appl. Phys.* **39**, 2915 (1968).
21. R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North Holland Physics Publishing (1986).