

Hot Filament CVD에 의해서 증착된 다이아몬드 박막의 표면형상에 미치는 기판온도의 영향

형준호[#], 조해석, 홍성현^{##}, 김영진^{*}, 김상덕, 김형준

서울대학교 공과대학 무기재료공학과

^{*}경기대학교 재료공학과

Effects of Substrate Temperature on the Morphology of Diamond Thin Films Deposited by Hot Filament CVD

J.H. Hyeong[#], H.S. Cho, S.H. Hong^{##}, Y.J. Kim^{*}, S.D. Kim and H.J. Kim

Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

^{*}Department of Materials Engineering, Kyonggi University

[#] 현재 유공 신에너지 연구소 연구원

^{##} 현재 미국 펜실베니아 주립대학 세라믹공학과 박사과정

요 약

Hot Filament CVD법에 의해 증착된 다이아몬드 박막의 기판온도와 증착시간 변화에 따르는 표면형상 변화를 관찰함으로써 그 증착기구를 규명하고자 하였다. 기판온도가 낮을 경우에는 비정질 탄소 및 DLC(diamond like carbon)가 증착되고 기판온도가 증가함에 따라 사각형의 (100)면으로 구성된 입자를 가지는 다이아몬드 박막이 증착되었으며 매우 높은 기판온도에서는 (100)면과 (111)면으로 이루어진 결정외형을 가지는 입자들로 구성되는 다이아몬드 박막이 증착되었다. 다이아몬드 박막의 (100) 우선배향성은 증착시의 비교적 높은 과포화도에 기인하는 것으로 생각되며, 이러한 (100) 우선배향성을 가지는 박막은 결정면내에 twin을 함유하지 않으므로 단결정박막으로의 성장가능성이 크다. 기판온도가 증가해도 다이아몬드 박막의 입자크기는 증가하지 않았으며 시간에 따른 증가양상도 온도에 관계없이 비슷한 경향을 보였다. 그러나 필라멘트 온도가 일정할 때 다이아몬드 박막의 핵 밀도는 기판온도가 높을수록 증가하였으며 시간에 따른 증가폭도 기판온도가 높을수록 더 크게 나타났다.

Abstract

The growth mechanism of diamond thin films, deposited by Hot Filament CVD, was investigated through observation

of changes in their surface morphology as a function of the substrate temperature and deposition time. Amorphous carbon or DLC thin films were deposited at low substrate temperature. Diamond films consisting of square-shaped particles, whose surfaces are (100) planes, were deposited at an intermediate temperature. At high substrate temperatures, diamond films consisting of the particles showing both (100) and (111) plane were deposited. The (100) preferred orientation of the diamond films are believed to be due to a relatively high supersaturation during deposition, and the growth condition for the diamond films having (100) preferred orientation can be applied to the single crystal growth since no twins are generated on the (100) plane. The grain size of the diamond films did not change with increasing temperature and its increasing rate with increasing deposition time was the same irrespective of the substrate temperature. However, the nucleation density increased with substrate temperature and its increasing rate with deposition time was much higher for the films deposited at higher substrate temperature.

1. 서 론

다이아몬드는 경도, 열전도도, 굴절율 등에서 매우 우수한 특성과 광범위한 응용가능성에도 불구하고 제조와 가공상의 난점으로 현재까지 널리 쓰이지 못했다. 그러나 1955년 미국 General Electric사에서 고온고압합성법으로 처음으로 다이아몬드를 합성하였고 1958년 Eversole에 의해 1기압하에서 기상에서의 합성이 보고된 후 여러가지 방법으로 다이아몬드의 합성이 보고되었다. 고온고압법으로 합성된 다이아몬드는 상평형도에서 열역학적으로 안정한 영역에서 제조되어 현재 공업용 다이아몬드의 대부분의 수요를 충당하고 있으나 장치가 복잡하고 제조단가가 비싼 단점이 있다. 반면에, 저압 기상합성법은 다이아몬드를 박막 형태로 증착할 수 있고, 불순물을 첨가하여 반도체로 이용할 수 있으며, 간단한 장치로 비교적 저렴하게 다이아몬드 박막을 만들 수 있어서 최근들어 활발한 연구가 진행되고 있다.

이와 같은 기상합성법으로 다이아몬드 박막을 만드는 방법에는 Hot Filament CVD,^{1,3)} Microwave Plasma CVD,^{4,7)} rf plasma CVD,^{8,10)} 아세틸렌 토오치법,^{11,12)} dc arc plasma법⁷⁾ 등이 연구 보고되고 있다. 기상합성법의 최종목표는 깨끗하고 균질한 단결정 다이아몬드 박막의 합성이며, 이는 절삭용, 연마용을 제외한 IC 기판,

자기보호피막 및 다이아몬드가 응용되는 대부분의 용도에서 절실히 요구되고 있다. 그러나 아직까지 이중 기판위에서의 단결정 다이아몬드 박막은 거의 보고되지 않고 있으며 다결정 다이아몬드 박막도 그 합성 기구가 완전히 밝혀지지 않고 있다.

따라서 본 실험에서는 Hot Filament법에 의해 증착된 다이아몬드 박막의 증착온도 및 증착시간에 따른 표면형상의 변화를 관찰함으로써 다이아몬드 박막의 증착기구를 규명하고자 하였으며, 나아가서는 단결정 다이아몬드 박막 증착의 가능성을 모색하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 Hot Filament CVD 장비는 Fig. 1과 같다. 탄소가 입혀져있는 지름 0.5 mm 텅스텐 wire를 염화나트륨 수용액에 dc 10 V 정도로 1 시간 동안 전기분해 시켜 탄소를 벗겨내고 모양을 안정시킨 다음 전극에 고정시켰다. 텅스텐이나 그밖의 탄소들이 반응기 벽면에 흡착되는 것을 막기위해 항상 기체가 흐르는 상태에서 온도를 올렸다. 처음 필라멘트를 고정시킬 때에는 우선 1 시간 동안 수소를 흘린 상태에서 원하는 온도까지 올린 다음 배출구를 잠그고 니들 밸브를 써서 원하는 압력으로 고정시켰다. 그

후 메탄-수소 혼합가스를 2 시간 정도 흘려서 텅스텐 필라멘트의 표면에 WC를 형성시킴으로써 안정화 시킨 다음 연속적인 실험을 행하였다.

기판은 주로 p-type Si Wafer를 사용하였으며 한 시편내에 표면처리를 한 부분과 하지않은 부분을 함께 만들어 사용하였다. 2 x 3 cm² 크기의 Si 기판 양끝에 5 mm씩 3M Tape로 가린 다음, 6 μm 다이아몬드 paste를 입힌 Polishing Cloth 위에서 10분 동안 scratch를 내었다. 이것을 알코올, 아세톤, 알코올의 순서로 세척하고 1x1 cm²로 자른 다음 알코올, 아세톤, TCE, 아세톤, 알코올의 순서로 초음파 세척하여 실험에 이용했다. 이처럼 여러번 세척해야 되는 이유는 표면처리시 잔류할지도 모르는 다이아몬드 paste의 확실한 제거를 위해서이다. 기판은 필라멘트의 복사열에 의해서 가열되었고, 독립적으로 가열하지는 않았다. 기판 온도는 기판 바로 밑에 K-type의 열전대를 사용하여 측정하였으나, 텅스텐 와이어의 복사에 의해 실제 기판 표면의 온도는 측정되는 온도보다 다소 높으리라 생각된다. 그리고 필라멘트의 온도는 optical pyrometer

를 이용하여 측정하였다.

5% 메탄이 함유된 메탄-수소 혼합가스와 수소가스가 MKS Mass Flow Controller (MFC)를 통해 원하는 농도와 유량으로 조절된 다음 노즐을 통해 길이 250 mm, 외경 66 mm, 두께 3 mm의 석영관으로 유입된다. 유입된 혼합가스는 가열된 텅스텐 필라멘트를 통해 여러가지 라디칼로 분해된 다음 2~3 mm 떨어진 Ti 또는 Graphite로 된 시편지지대에 놓인 Si 기판위에 증착되고 미반응 기체는 압력을 조절하는 니들밸브를 통해서 Rotary Pump를 지나 배기구로 빠져 나간다. 전반적인 실험조건은 Table 1에 잘 나타나 있다.

증착된 다이아몬드 박막은 먼저 SEM으로 관찰하고 다시 같은 조건에서 일정시간 증착시킨 다음 SEM으로 다시 관찰하고.. 이처럼 반복적으로 같은 부위를 계속 관찰함으로써 다이아몬드의 시간에 따른 성장과정을 분석하였고, XRD 및 Raman Spectroscopy로 시편의 결정구조를 분석했으며 다이아몬드 박막 뒷면을 dimpling 및 ion milling 해서 TEM 관찰을 하였다.

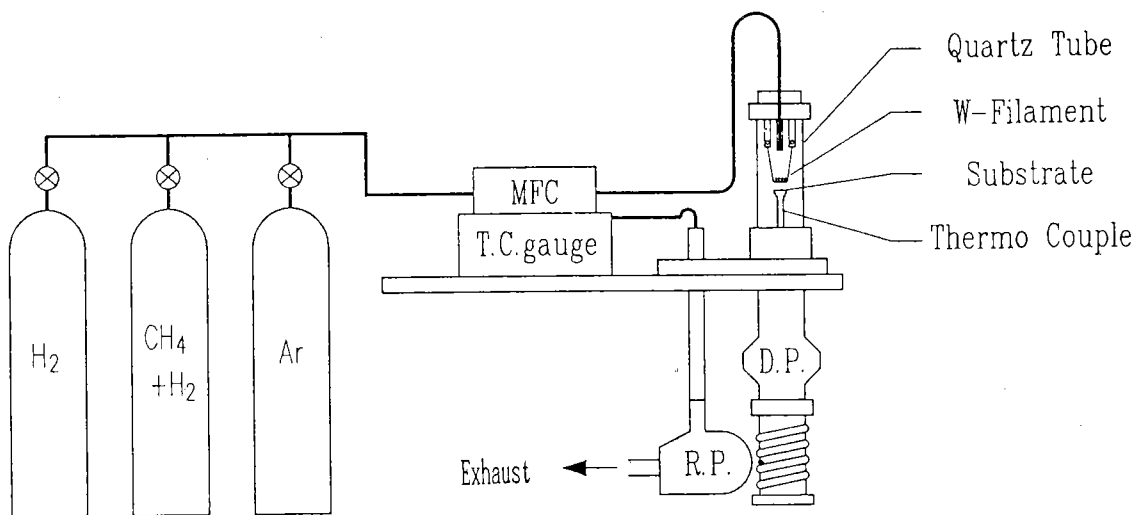


Fig. 1. Schematic diagram of Hot Filament CVD system for diamond deposition.

Table 1 Deposition conditions employed in this experiment.

기판 지지대	Titanium
기판	p-type Si(111)에 Scratch 낸 부분과 안낸 부분을 만듦
기판 온도	650°C ~ 910°C
시간	1 시간 ~ 20 시간
필라멘트 온도	2000°C ~ 2200°C
필라멘트와 기판간의 거리	2 ~ 3 mm
압력	50 Torr
농도	2.5 % CH ₄ in H ₂
유량	50 sccm

3. 결과 및 고찰

기판온도가 700°C 이하에서는 솜털모양의 비정질 탄소막이 증착되었다. 기판온도 750°C에서 3 시간 동안 증착된 다이아몬드 박막의 시간에 따른 표면형상 변화는 Fig. 2(a)에 잘 나타난다. 표면처리를 한 영역에서는 네모난 다이아몬드 핵이 기판윗면을 향해 뻗뻗이 무질서하게 증착되고, 표면처리를 하지 않은 부분에서는 구형의 덩어리위에 네모난 핵이 구의 표면에 형성된다. 표면처리의 여부에 따라 이와 같이 다른 표면양상을 보이는 것은 핵 생성 밀도의 차이에 기인한 것이며, 아직까지 그 정확한 원인은 밝혀지지 않았으나 과포화도 증가와 면방향에 따른 선택적 핵생성이 표면처리효과로 제기되고 있다.¹³⁾ 증착시간이 증가함에 따라 표면처리를 한 부분에서는 네모모양의 다이아몬드 입자들이 더욱 자라나 겹겹이 쌓임으로써 막을 이루게 된다. 표면처리를 하지 않은 부분도 마찬가지로 20 μm 크기의 구형의 입자에 4 μm 크기의 사각형 입자가 다닥다닥 붙어 둘러싸고 있다. Fig. 3은 기판처리를 하지 않은 영역에서 증착된 다이아몬드 박막의 시간에 따른 표면형상 변화를 더욱 자세히 보이는 것으로 비정질 탄소나 DLC(Diamond like Carbon)일 것으로 생각되는 큰 구형의 입자 위에서 네

모난 입자가 점점 뚜렷하게 형성되어 감을 보여준다.

네모난 모양의 다이아몬드 입자는 다이아몬드의 결정학적 외형을 고려할때 (110)면이나 (100)면일 가능성이 크다. 본 연구에서는 XRD 분석을 통해서 네모난 입자들로 이루어진 박막이 (100) 우성배향성을 가짐을 확인하였고 TEM 분석을 통해서 이를 검증하였다. Fig. 4는 이 박막을 6 μm 다이아몬드 paste로 Si 기판을 dimpling 해내고 ion milling 을 12 시간 행한 후 관찰한 평면 TEM 분석 결과이다. Fig. 4(a)는 박막의 수직 방향으로 beam을 입사시켰을 때의 Electron diffraction pattern으로 전형적인 (100) 회절패턴을 보이고 있다. 이것은 다이아몬드 박막이 강한 (100) 우성배향성을 가짐을 의미하며, 이로 부터 박막을 구성하는 네모난 입자들의 표면은 (100)면으로 이루어져 있음은 쉽게 짐작할 수 있다. Fig. 4(b)와 (c)는 tilting 하

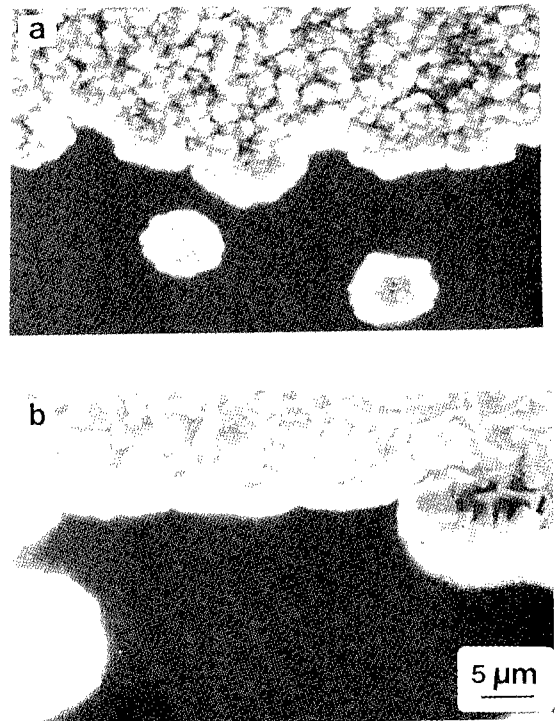


Fig. 2. SEM photographs of the diamond films on Si substrate scratched with 6 μm diamond paste. (Deposition Condition : 750°C, 50 torr, 50 sccm, 2.5% CH₄/H₂, W-2000°C, depo. time a) 3 hr. b) 5 hr.)

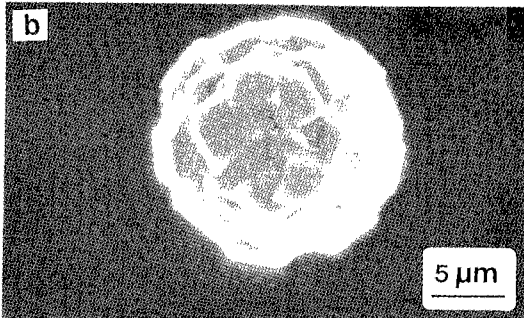
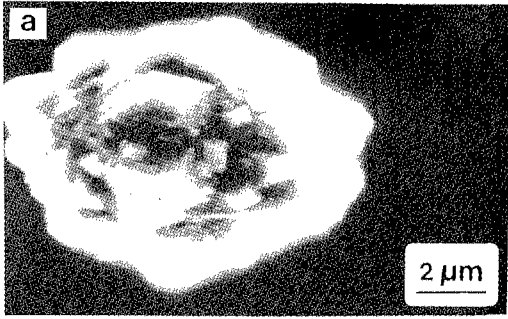


Fig. 3 SEM photographs of the diamond films on Si substrate unscratched. (Deposition Condition : 750°C, 50 torr, 50 sccm, 2.5% CH₄/H₂, W-2000°C, depo. time a) 3 hr. b) 5 hr.)

기전과 후의 brightfield image로서 tilting 하기 전에는 가운데 부분에 바느질한 것 같은 모양의 dislocation이 관찰되지만 tilting 후에는 그 image가 거의 사라짐을 볼 수 있다. 이 시편에서는 twin이나 stacking fault에 의한 pattern은 발견할 수 없었다.

Fig. 2 및 Fig. 3에서 관찰되는 다이아몬드 입자들의 (100)면은 2차 입자의 생성이 거의 없는 매끈한 표면을 가졌고 기판온도가 더 높은 영역에서 (111)면과 함께 생기는 (100)면과는 달리 twin에 의한 tip들을 (100) 표면위에 거의 가지지 않는데, 이러한 결과는 Kae 등에 의한 TEM 관찰 결과와 잘 일치 한다. 이들에 의하면 증착된 다이아몬드 박막은 증착면과 평행한 {100} 면에서 grain boundary 근처에서만 stacking faults와 microtwins들을, {111} 면위에서는 grain이 stacking faults와 microtwins을 보통 포함한다.

Fig. 5와 Fig. 6은 기판온도 830 °C에서 증착된 다이

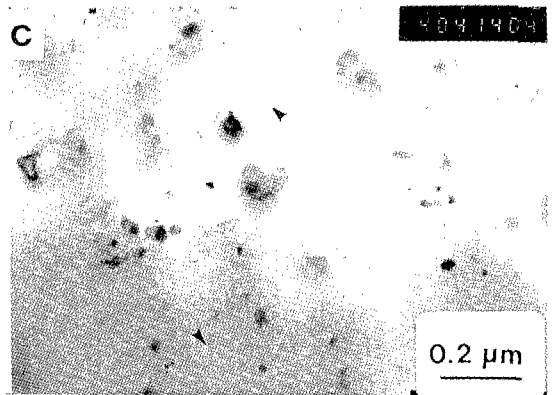
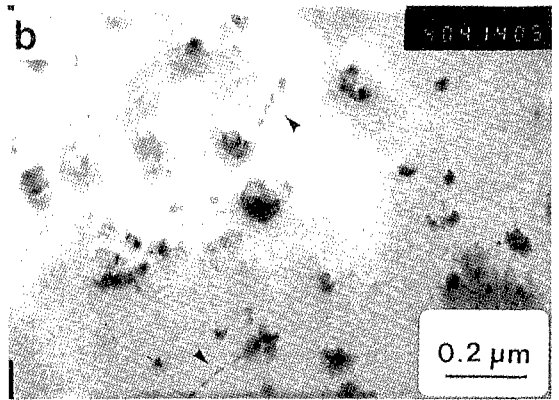
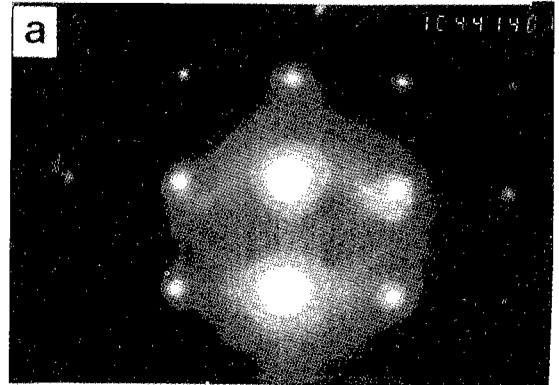


Fig. 4 Transmission Electron Micrography of the films shown in Fig. 2.

아몬드 박막의 기판 표면처리 여부에 따른 표면형상 변화를 보여준다. 기판온도 830 °C에서 표면처리된 기판위에 3 시간 동안 증착된 박막(Fig. 5(a))은 4 μm

크기의 잘 발달된 cubo-octahedron, icosahedron, twinned cubo-octahedron 등의 입자들만 보일 뿐 아직 막은 이루고 있지 못하다. 2시간 더 증착시킨 결과 Fig. 5(b)에서 관찰되는 바와 같이 평균입자 크기는 $12\mu\text{m}$ 정도로 커지고 입자끼리 붙는 것이 진행되었고 입자들의 (100)면 위에는 Twin에 의한 2차 tip들이 생겼다. 여기서 (111)면은 함몰되어 (100)면으로 이루어지고 <111>

방향만을 나타낸다. 7시간 동안 증착시킨 후에는 거의 막을 이루었고 평탄한 (100)면은 보이지 않으며 2차입자의 tip 위에 3차입자가 생성되어 나갔다.[Fig. 5(c)]

Fig. 6은 표면처리를 하지 않은 부분에서 증착된 다이아몬드 입자의 형상을 보이는 것으로 icosahedron, twinned cubo-octahedron, 그리고 cubo-octahedron 세개를 나란히 보이므로 박막의 초기 성장과정을 잘 나타낸

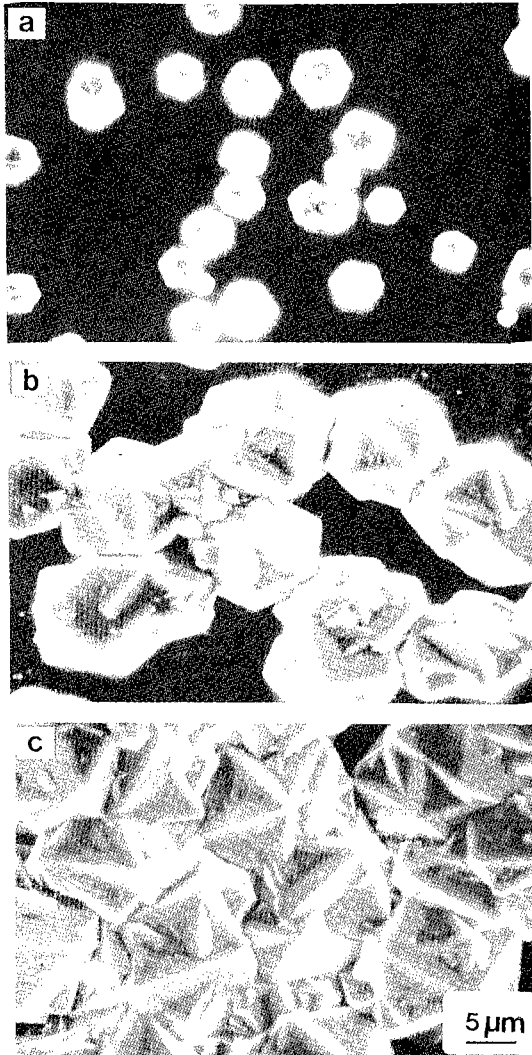


Fig. 5 SEM photographs of the diamond films on Si substrate scratched with $6\mu\text{m}$ diamond paste. (Deposition Condition : 830°C , 50 torr, 50 sccm, 2.5% CH_4/H_2 , W-2200°C depo. time a) 3 hr. b) 5 hr. c) 7 hr.)

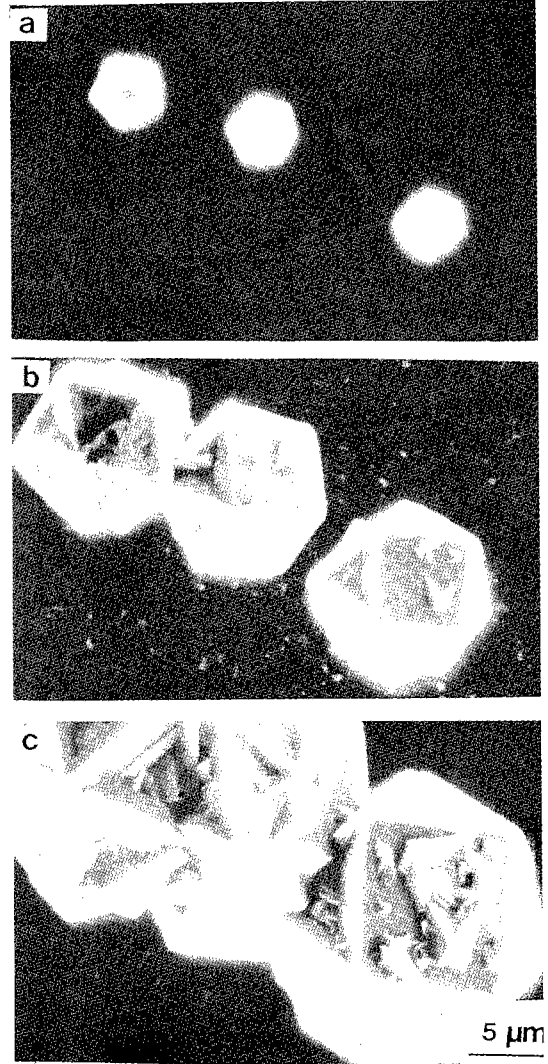


Fig. 6 SEM photographs of the diamond films on Si substrate unscratched. (Deposition Condition : 830°C , 50 torr, 50 sccm, 2.5% CH_4/H_2 , W-2200°C depo. time a) 3 hr. b) 5 hr. c) 7 hr.)

다. 표면처리를 하지 않은 부분은 Fig. 6(a)에서 관찰되는 바와 같이 표면 핵밀도가 약 2개/(0.4 mm × 0.5 mm) 정도로 매우 낮은 값을 보인다. 그러나 표면처리를 해서 박막을 이룬 곳과 비교해 볼 때 각각의 성장 단계마다 입자크기는 거의 같다. 5 시간 증착후에는 면위에 tip들이 관찰되기 시작하며 7 시간 증착 후에는 더 많은 tip들이 생겼으며 3차 tip들도 보인다. 핵을 이룬 후 입자의 성장속도는 4 μm/hr였다.

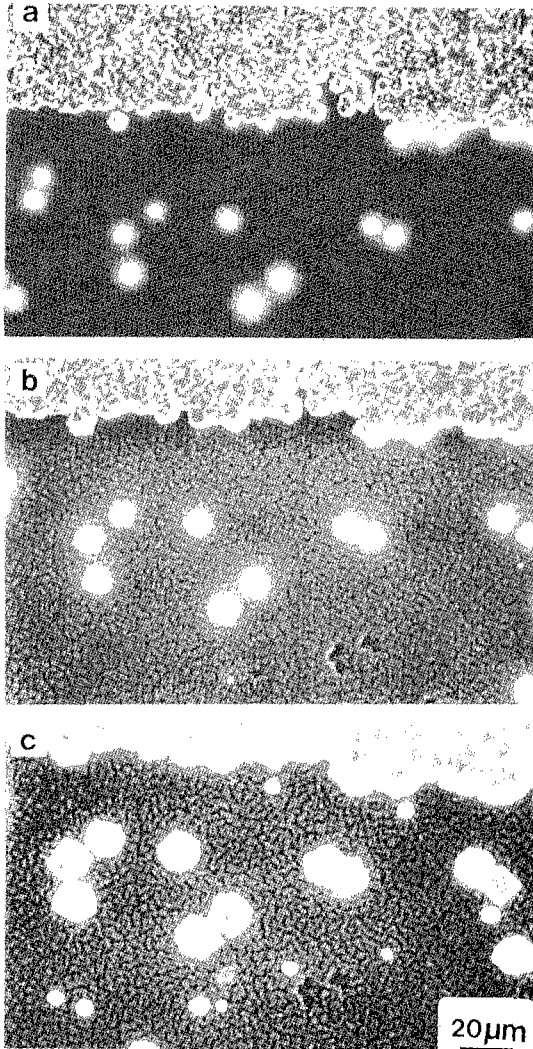


Fig. 7 SEM photographs of the diamond films on Si substrate unscratched. (Deposition Condition : 900°C, 50 torr, 50 sccm, 2.5% CH₄/H₂, W-2200°C depo. time a) 3 hr. b) 5 hr. c) 7 hr.)

Fig. 7은 기판온도가 900 °C에서 증착된 다이아몬드 박막의 표면처리 경계부분이고 Fig. 8은 표면처리한 부분의 표면형상이다. 기판온도가 830 °C인 시편(Figs. 5 와 6)과 비교해서 각 시간별 단계마다 입자의 크기는 거의 같으나, 핵의 밀도는 3시간 증착한 박막의 경우(Fig. 7(a)) 약 10 개/(0.1 mm × 0.15 mm)정도로 10² 정도 차이가 난다. 표면처리를 하지 않은 부분에서는 5시간 증착 후 실리콘 기판표면에 새로운 작은 핵

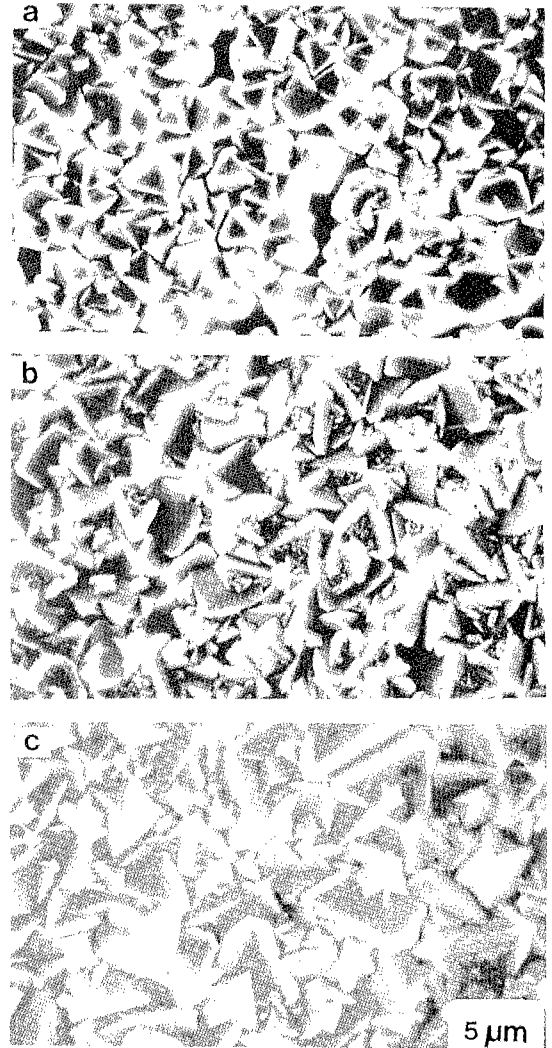


Fig. 8 SEM photographs of the diamond films on Si substrate scratched with 6 μm diamond paste. (Deposition Condition : 900°C, 50 torr, 50 sccm, 2.5% CH₄/H₂, W-2200°C depo. time a) 3 hr. b) 5 hr. c) 7 hr.)

이 생겨나기 시작하며[Fig. 7(b)] 7시간 후에는 다이아몬드 입자의 성장과 함께 더 많은 2차 핵이 생겨나 핵의 밀도가 커졌다.[Fig. 7(c)] 표면처리를 한 부분에서는 3시간 증착 후에도 핵의 밀도가 높아 거의 막을 이루었고[Fig. 8(a)] 시간이 지날수록 2차 tip의 생성과 함께 막이 성장했다.

단결정 다이아몬드 박막 증착의 가능성을 모색하기 위해서 장시간 동안 박막을 증착하고 그 표면형상을 관찰 하였다. Fig. 9는 측정기판온도 830 °C에서 18시간 증착시킨 다이아몬드 박막의 표면형상으로 다이아몬드 입자가 거의 100 μm까지 성장했으나 각 면위에 tip과 지붕모양을 이루는 stacking fault들이 관찰된다. 다이아몬드 박막의 외형이 이와 같이 지붕모양을 이루면 (110) 우선배향성을 가지게 된다. Wild 등⁽⁴⁾에 의하면 다이아몬드 표면이 주로 (111) 면으로 이루어지

는 조건에서 성장시킨 다이아몬드 박막은 핵생성 초기에는 random orientation을 가지고 있으나 자라나면서 면간의 경쟁적 성장에 의해 일정 두께 이상 성장후에는 (110) 우선배향성을 갖게 된다고 한다. Fig. 10은 Fig. 9 박막을 증착시킬 때 Ti 기판지대대에 증착된 다이아몬드 박막의 표면형상으로서, 상당히 큰 (100) 면을 가지는 입자들로 이루어진 막임을 알 수 있다. 온도가 기판보다 상대적으로 약간 낮고, 비정질탄소층이 약간 덮혀 있는 기판지대위에서 증착된 박막이 (100)면을 주로 가지고 있는 현상은 Kobashi 등⁽⁵⁾이나 Zhu 등⁽¹⁵⁾의 결과와 잘 일치한다.

표면처리 되지 않은 곳에서 성장된 다이아몬드 입자의 증착시간에 따른 크기변화는 Fig. 11에 잘 나타나며, 이로부터 증착온도가 830 °C와 900 °C로 달라도 시간에 따른 다이아몬드 입자크기의 증가가 거의 같

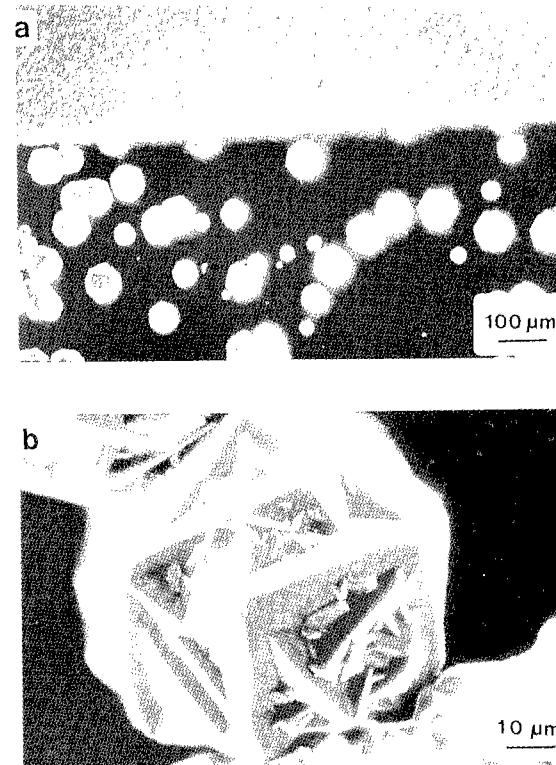


Fig. 9 SEM photographs of the diamond film on Si substrate scratched with 6 μm diamond paste. (Deposition Condition : 830°C, 50 torr, 50 sccm, 2.5% CH₄/H₂, W-2200°C, 18hr.)

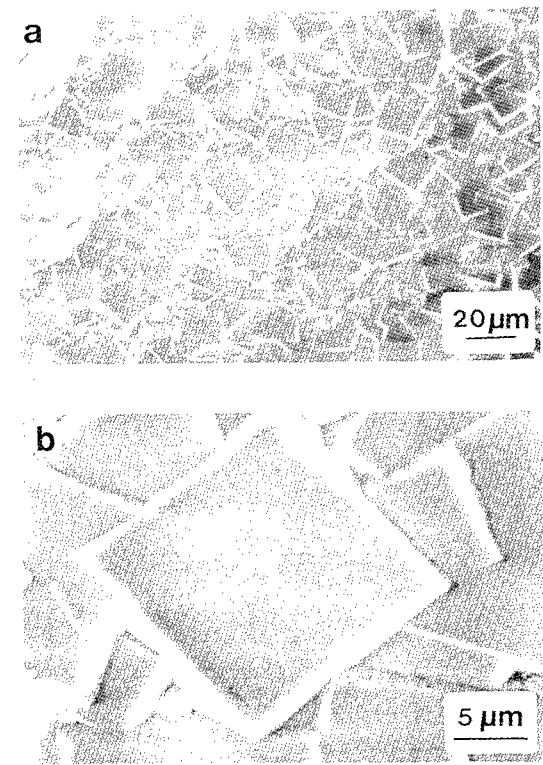


Fig. 10 SEM photographs of the diamond film on Ti substrate scratched with 6 μm diamond paste. (Deposition Condition : 830°C, 50 torr, 50 sccm, 2.5% CH₄/H₂, W-2200°C, 18 hr.)

음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 12에 보이는 증착시간에 따르는 핵 밀도 변화곡선에 의하면 증착 기판온도가 900 °C에서는 830 °C보다 초기 핵 밀도도 클 뿐 아니라 증착시간 증가에 따른 핵 밀도의 증가폭도 더 큼을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 기판온도를 증가시킬 때 필라멘트 온도는 일정하게 유지하고 반응관을 알루미늄박으로 감쌌기 때문인 것으로 생각된다. 필라멘트 온도가 일정하더라도 다이아몬드 박막의 핵 생성은 반응관의 온도와 기판의 온도가 높을수록 향상된다.

지금까지 본 연구에서 관찰된 다이아몬드 박막은 메탄농도가 2.5 %이고 필라멘트와 기판사이의 거리가 2~3 mm인 조건에서 증착된 것들이다. 이러한 증착조건은 다른 문헌에서 주로 보고되는 값들인 0.2~1.5 % 및 7~10 mm와는 큰 차이가 있으며, 다른 문헌에 비하여 과포화도가 높은 조건이다. Fig. 2에서 Fig. 12까지에서 관찰되는 기판온도와 증착시간의 변화에 따르는 다이아몬드 박막의 표면형상 변화는 Fig. 13과 같은 모식도로 정리될 수 있다.

먼저 메탄 대 수소 농도비가 크기때문에 탄화수소의 과다로 인해서 분해온도가 낮은 경우 충분히 활성화 되지 못한 활성종으로 인해 비정질 탄소가 증착된

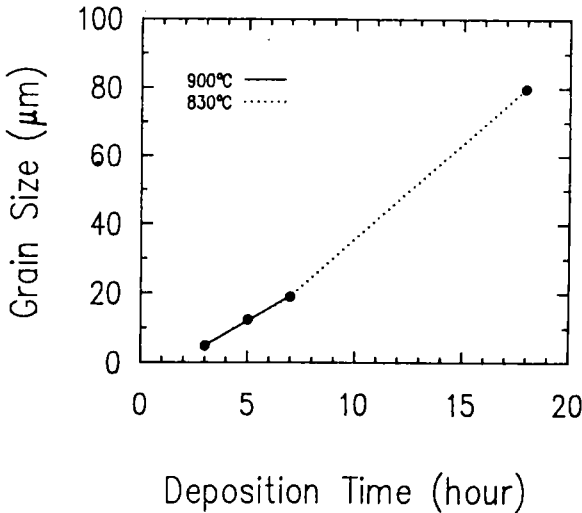


Fig. 11 Growth curve of diamond grain on Si substrate unscratched.

다. 또 과포화도 함수 P/Pe 를 고려하면, 기판온도가 낮을 경우 분해된 활성종의 분압 P 에 비해 기판의 평형분압 Pe 이 상대적으로 낮으므로 과포화도가 증가하고, 이로 인해 비정질탄소가 증착된다. 좀더 온도가 높을 경우 비정질탄소와 함께 DLC (Diamond Like Carbon)나 micro-crystalline 형태의 다이아몬드가 함께 증착된다. 이때 증착되는 다이아몬드 박막의 입자외형은 네모난 형태를 가지게 되며, 이러한 경향은 matsumoto¹⁶⁾에 의한 보고에서 메탄농도 1.2~1.6 % 조건일 때 네모난 입자형태가 나온것과 비슷한 경향을 보인다. 본 연구에서는 네모난 모양의 입자들만이 주로 DLC층 위에서 성장됨을 관찰할 수 있는데, 이러한 현상은 다이아몬드 박막의 표면에너지와 증착시의 과포화도로 설명이 가능하다. Halicioglu¹⁷⁾에 의하면 다이아몬드 주요 면의 표면에너지는 (111) < (110) < (100) 순서로 증가하는데, 기판온도가 높아서 과포화도가 낮은 경우는 증착시 원자들이 열역학적으로 안정한 자리를 찾아갈 가능성이 크므로 표면에너지가 가장 낮은 (111)면이 주로 결정의 외형을 형성하지만, 기판온도가 낮아져 과포화도가 커지면 원자들이 미처 열역학적으로 안정한 자리를 찾아갈 가능성이 줄어들므로 (111)면 이외의 (100)면이나 (110)면이 나타날 가

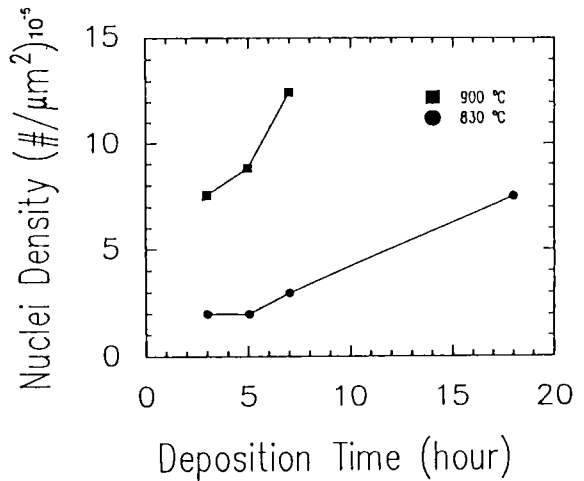


Fig. 12 Increasing curve of diamond nuclei density deposited at 900°C and 830°C on Si substrate unscratched.

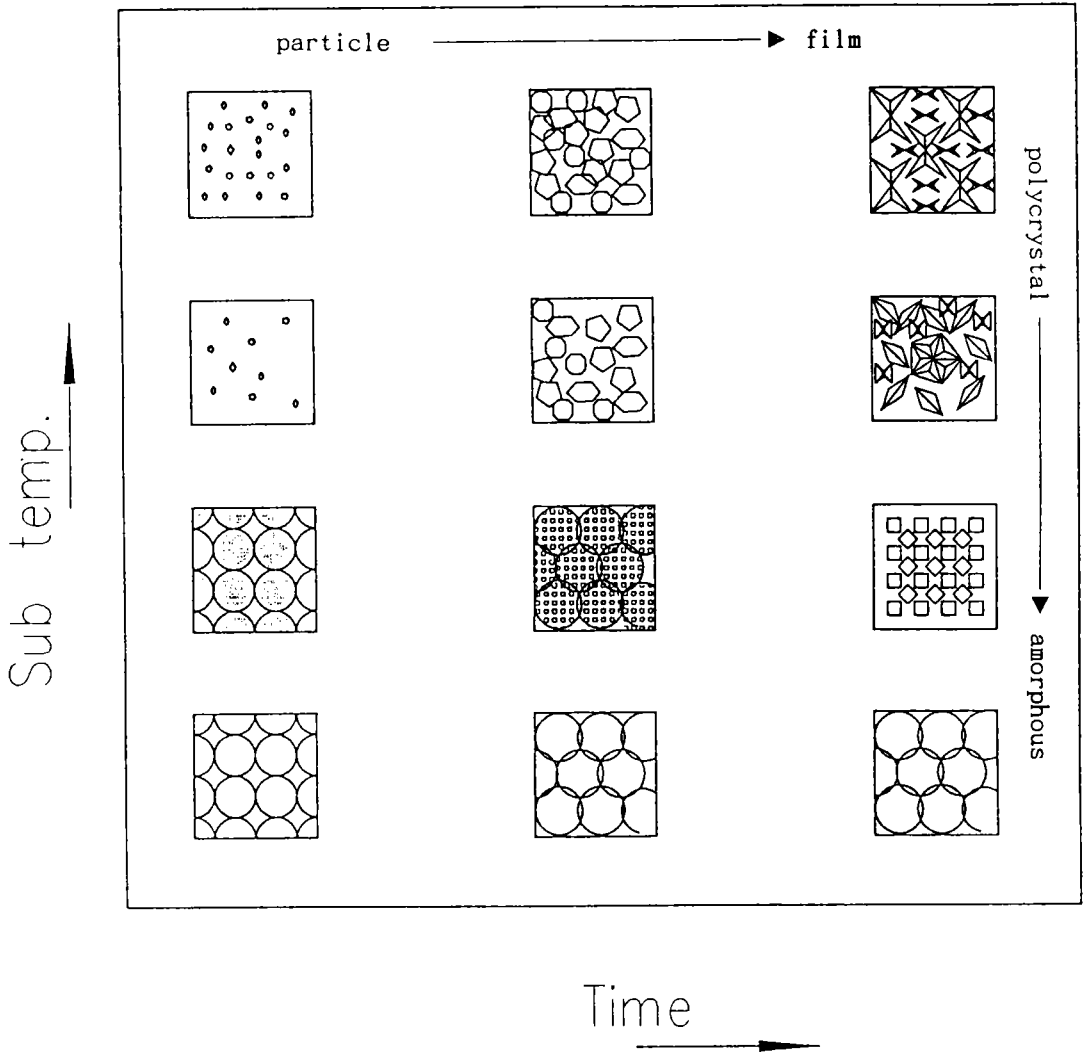


Fig. 13 The morphology change of diamond deposition with respect to time versus temperature.

능성이 커진다. 본 연구에서 과포화도가 높을 경우에 (110)면은 관찰되지 않고 (100)면만 관찰되는 현상의 정확한 원인은 아직 알 수 없다. 네모난 모양의 입자들은 계단모양의 옆면을 가진 잘린 피라미드 형태를 하고 있었으며 높이방향과 넓이 방향의 성장은 온도에 따른 과포화도에 의해 따라 정해지므로, 피라미드 형태의 (100)면을 가지는 다이아몬드 입자를 넓이방향으로 성장시키는 연구가 진행되면 단결정 박막의 성

장도 가능하리라 생각된다. Fig. 14는 이러한 다이아몬드 박막의 (100) 우선배향성 형성과정을 개략적으로 나타내는 그림이다.

온도가 900 °C 보다 더 증가하면 높은 탄화수소 농도에도 불구하고 충분한 활성화 에너지에 의해 분해된 활성종들이 많아서 처음부터 입자형태를 띠면서 성장하며 비교적 높은 과포화도로 인해 stacking faults 나 twins에 의한 결함구조를 성장하는 변위에 가지

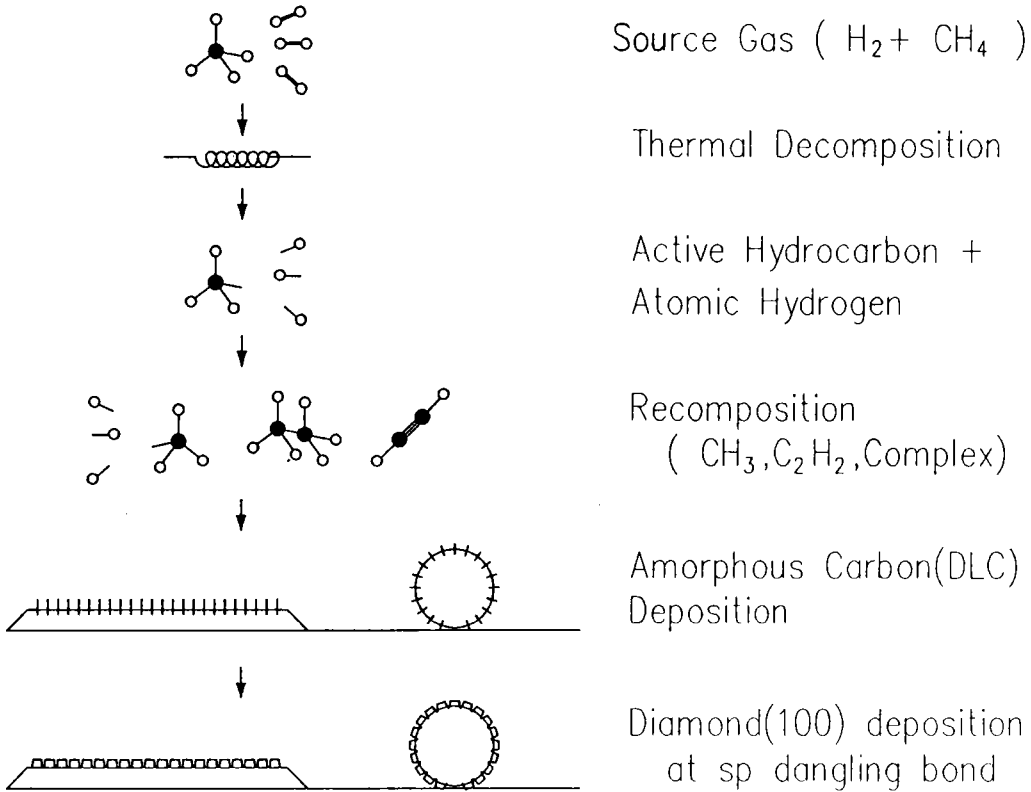


Fig. 14 Schematic diagram of mechanism for lower temperature diamond deposition.

계 된다. Fig. 15에 도시한 바와 같이 성장도중 생기는 면상의 2차결합구조는 계속 성장하면서 또다른 결합 구조를 가지게 되고 전체적인 표면형상은 대칭 피라미드 형태와 지붕모양의 뾰족뾰족한 형태를 띠게 된다. 보다 높은 온도영역에서는 핵생성이 더욱 활발히 일어나서 더욱 빠른 시간에 박막을 이룬다.

4. 결 론

기판온도가 낮을 경우에는 비정질 탄소 및 DLC가 증착되고 기판온도가 증가함에 따라 사각형의 (100)

면으로 구성된 입자를 가지는 다이아몬드 박막이 증착되었으며 매우 높은 기판온도에서는 (100)면과 (111)면으로 이루어진 결정외형을 가지는 입자들로 구성되는 다이아몬드 박막이 증착되었다. 다이아몬드 박막의 (100) 우선배향성은 증착시의 비교적 높은 과포화도에 기인하는 것으로 생각되며, 이러한 (100) 우선배향성을 가지는 박막은 결정면내에 twin을 함유하지 않으므로 단결정박막으로의 성장가능성이 크다. 기판온도가 증가해도 다이아몬드 박막의 입자크기는 증가하지 않았으며 시간에 따른 증가양상도 온도에 관계없이 비슷한 경향을 보였다. 그러나 필라멘트 온도가 일정할 때 다이아몬드 박막의 핵 밀도는 기판온도가 높을수

Hot Filament CVD에 의해서 증착된 다이아몬드 박막의 표면형상에 미치는 기판온도의 영향

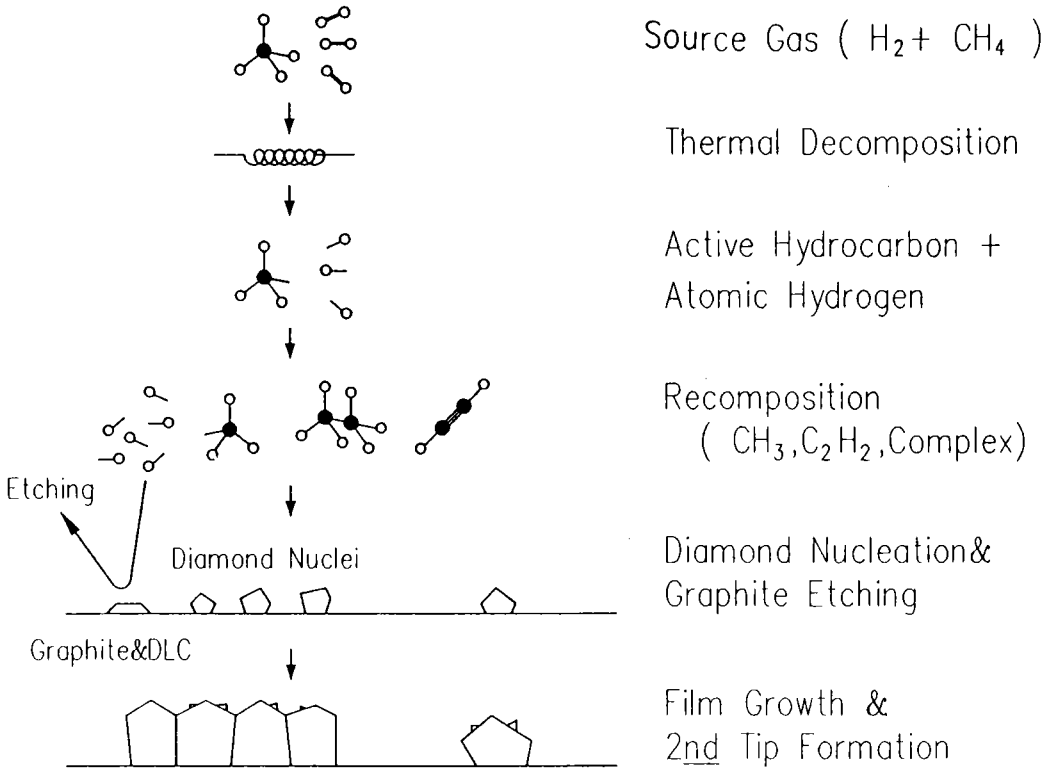


Fig. 15 Schematic diagram of mechanism for higher temperature diamond deposition.

속 증가하였으며 시간에 따른 증가율도 기판온도가 높을수록 더 크게 나타났다.

참고 문헌

1. K.E. Spear, "Diamond Ceramic Coating of the Future," J. Am. Ceram. Soc. 72(1989), 171-191.
2. M. Tsuda, M. Nakajima and S. Oikawa, "The Importance of the Positively Charged Surface for the Epitaxial Growth of Diamond at Low Pressure," Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987), L527-L529.
3. C.P. Chang, D.L. Flamm, D.E. Iobson, and J.A. Mucha, "Diamond Growth by Plasma Chemical Vapor Deposition," J. Appl. Phys. 63(1988), 1744-1748.
4. J.L. Kaae, P.K. Gantzel, J.Chin, and W.P. West, "Microstructures of Diamond Formed by Plasma-assisted Chemical Vapor Deposition," J. Mater. Res., 5(1990), 1480-1489.
5. K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate, and T. Horiuchi, "Synthesis of Diamonds by of Microwave Plasma Chemical-Vapor Deposition : Morphology and Growth of Diamond Films," Phys. Rev. 38(1988), 4067-4083.
6. J. Suzuki, H. Kawarada, K. Mar, J. Wei, Y. Yokota, and A. Hiraki, "The Synthesis of Diamond Films at Lower Pressure and Lower Temperature Using Magneto Microwave Plasma CVD," Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989), L281-285.

7. Y. Saito, "Diamond Synthesis from Methane - Hydrogen - Water Gas Using a Microwave Plasma," J. Mater. Sci. 23(1988), 842-846. L714-L718.
8. A. Sawabe and T. Inuzuka, "Growth of Diamond Thin Films by Electron Assisted Chemical Vapor Deposition and Their Characterization," Thin Solid Films. 137(1986), 89-99.
9. A. Aisenberg and R. Chabot, "Ion Beam Deposition of Thin Films of Diamond like Carbon," J. Appl. Phys. 42(1971), 2952.
10. E.G. Spencer, P.H. Schmidt, D.C. Joy, and F.J. Sansalone, "Ion-Beam deposited Polycrystalline Diamond like Films," Appl. Phys. Lett. 29(1976), 118-120.
11. A. Sawabe and T. Inuzuka, "Growth of Diamond Thin Films by Electron Assisted Chemical Vapor Deposition," Appl. Phys. Lett. 46(1985), 146-147.
12. K.V. Ravi, C.A. Koch, H.S. Hu, and A. Joshi, "The nucleation and Morphology of Diamond Crystal and Films Synthesized by the Combustion Flame Technilque," J. Mater. Res. 5(1990), 2356-2366.
13. A.R. Badzian and R.C. Devries, "Crystallization of Diamond from the Gas Phase : Part 1," Mat. Res. Bull. 23(1988), 385-400.
14. Ch. Wild, N. Herres, and P. Koidl, "Texture Formation in Polycrystalline Diamond Films," J. Appl. Phys. 68(1990), 973.
15. W. Zhu, A.R. Badzian, and R. Messier, "Morphological Phenomena of CVD Diamond : Part 1," SPIE Vol. 1325, Diamond Optics III(1990), 187.
16. S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka, "Growth of Diamond Particles from Methane-Hydrogen Gas," J. Mater. Sci. 17(1982), 3106-3112.
17. T. Halicioglu, "Calculation of Surface energies for low index planes of diamond," Surf. Sci. 259(1991),