

열 필라멘트 다이아몬드 화학증착법에서 바이어스 전압의 효과

임경수 · 위명용 · 황농문*

충북대학교 재료공학과

*한국표준과학연구원

Effect of Bias Voltage in the Hot Filament Diamond CVD Process

Kyoung-Soo Lim, Myeong-Yong Wey, and Nong-Moon Hwang*

Department of Materials Engineering, Chung-buk National University

*Korea Research Institute of Standards and Science

초 록 열 필라멘트 화학증착(CVD) 다이아몬드 제조에서 bias인가에 따른 다이아몬드 생성양상의 변화를 조사하였다. 기존의 bias실험에서는 기관과 필라멘트 사이에 bias를 인가시켰으나, 본 연구에서는 이 방법 외에 필라멘트 상·하에 텅스텐 망을 설치하여 bias를 인가시켰다. 실험결과 bias 전압을 인가하는 방법에 관계없이 필라멘트의 전자방출을 촉진시키는 방향으로 bias가 인가될 경우 다이아몬드의 생성밀도 및 증착속도에 유리하게 작용하였다. 본 결과로부터 다이아몬드 증착시 필라멘트에서 방출되는 전자가 중요한 영향을 미치고 있음을 확인하였다. 전자의 기관표면과의 충돌에 의하여 다이아몬드의 생성에 미치는 효과는 적어도 본 실험에서는 중요하지 않음을 알 수 있었다.

Abstract The effect of bias voltages on the formation density and deposition kinetics of the diamond films was studied in the hot filament chemical vapor deposition (CVD) diamond process. Two different ways of applying bias between substrate and the tungsten mesh grid which was placed above or below the filament were used in addition to the conventional way of applying bias between substrate and filament. The microstructures by scanning electron microscope (SEM) indicated that in all three cases, the bias applied for enhancing the emission of electrons from the filament increased the formation density and the deposition kinetics of the diamond films. It was shown that the electrons emitted from the hot filament critically affected the formation of diamond. It was also shown that the effect of electron collisions against the substrate was not significant in the formation of the diamond film, at least, within the boundaries of processing conditions of this experiment.

1. 서 론

다이아몬드는 경도가 높고, 탄성계수가 크며, 비중과 열팽창계수는 작고, 광학적으로 적외선부터 가시광선 영역에 걸쳐 투광성이고, 굴절율이 크며 열전도도가 크고 절연특성이 좋고 유전율이 적다는 등의 여러가지 특성으로 인해 그 중요성이 일찍부터 인식되어 기계재료, 전기재료, 광학재료 등 넓은 분야에서 그 응용이 기대되는 재료이다^{1,2)}. 공업용 인조다이아몬드는 1950년대 미국의 GE사에 의하여 고온·고압법으로 합성되어 널리 이용되기 시작하였으나, 합성된 다이아몬드의 형태가 작은 입자의 형태이어서 내마모 등의 기계적

용도로의 사용이 제한되어 있다. 이러한 제한을 극복하고자 기상으로부터 다이아몬드를 막의 형태나 입자의 형태로 합성하려는 방법이 모색되었으며, 1980년대 들어서 활발한 연구가 진행되기 시작하였다.

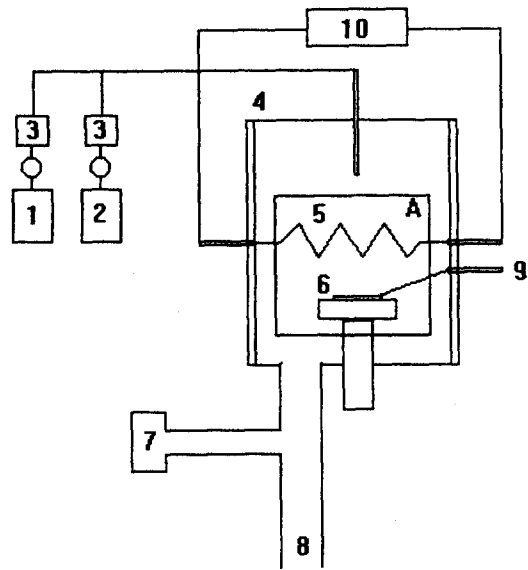
다이아몬드의 기상합성은 혼합가스를 활성화시키는 방법에 따라 열활성화법(Hot Filament CVD), 플라즈마 활성화법(Plasma Assisted CVD)과 이 방법들을 혼합한 혼합법 등으로 분류할 수 있다. 이러한 방법들은 다이아몬드가 증착되는 기관온도 범위나 다이아몬드 형태의 변화 및 증착양상에 있어서 서로 큰 차이가 없다. 다만 활성화정도에 따라 증착속도에 차이가 있어 플라즈마 jet법이 열

활성화법에 비해 약 100배 이상 빠르게 증착되지만, 다이아몬드의 균일성이 떨어지고 증착면적을 넓히기 어려운 문제가 있다²⁾. 위의 방법들 중 본 연구에서 사용한 열 텡스텐 필라멘트에 의한 열 활성화법은 다른 방법들에 비해 증착속도는 느린 반면, 장치가 간단하고 증착변수를 비교적 독립적으로 변화시킬 수 있다는 장점이 있다.

Sawabe와 Inuzuka³⁾는 열 필라멘트 법에서 필라멘트와 기관 사이에 bias를 인가하면 기관의 사전처리 없이도 다이아몬드의 생성밀도를 현저하게 증가시킬 수 있음을 보고하였다. 이 방법은 EA(electron assisted) CVD로 불리고 있으며 현재 열 필라멘트 법에서 널리 사용되고 있는 방법 중에 하나이다. 다이아몬드의 생성이 bias에 의하여 영향을 받는다는 것은 응용 면에서나 CVD 다이아몬드의 생성기구를 이해하는데 중요한 의미를 갖고 있다. 본 연구에서는 bias 효과를 조금 더 체계적으로 조사하기 위하여 세 가지 방법으로 bias를 인가하였다. 첫째는 필라멘트 위에 놓여있는 텡스텐 mesh grid와 기관 사이에 bias를 인가하였고, 두 번째는 종전과 같이 필라멘트와 기관 사이에 bias를 인가하였고, 세 번째는 필라멘트와 기관 사이에 놓여있는 텡스텐 mesh grid와 기관 사이에 bias를 인가하여 미세조직을 서로 비교하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 텡스텐 열 필라멘트 CVD 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 실험장치는 기존의 전형적인 열 필라멘트에 의한 EA CVD 다이아몬드 제조장치와 비슷하다³⁾. 본 실험에서는 bias 인가방법의 차이가 증착양상에 미치는 영향을 조사하기 위해서 세 가지 방법으로 bias 전압을 인가하였다. 따라서 종전의 EA CVD 방법과 중요한 차이점은 그림 1의 A 부분에서의 bias 전압의 인가 방법이다. 이 부분을 그림 2에 자세하게 나타내었다. 그림 2(a)는 필라멘트 위에 100mesh 텡스텐 망을 설치하여 기관과 텡스텐 망에 bias 전압을 가하는 방법을 나타내고, 그림 2(b)는 필라멘트와 기관에 bias 전압을 가하는 방법으로 종래의 EA CVD와 비슷한 방법이다³⁾. 그림 2(c)는 기관과 필라멘트 사이에 grid를



- | | |
|-------------------------|---------------------|
| 1) H ₂ Gas | 6) Substrate Holder |
| 2) CH ₄ Gas | 7) Vacuum Gauge |
| 3) Mass Flow Controller | 8) Vacuum Pump |
| 4) Chamber | 9) Thermocouple |
| 5) Filament | 10) Power Supply |

Fig. 1. Schematic diagram of Hot Filament CVD apparatus.

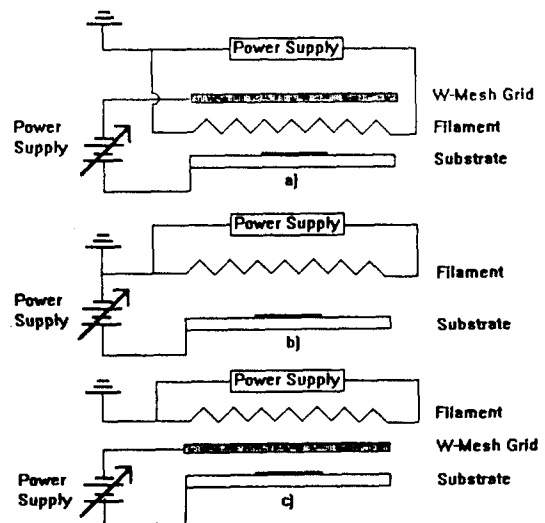


Fig. 2. Schematic diagram showing three different ways of applying bias in Hot Filament CVD.

설치하여 기관과 grid에 bias 전압을 가하는 방법을 나타낸다. 텅스텐 필라멘트 가열은 직류전원을 사용하였고 전원의 음극을 접지시켰다.

실험에 사용한 기관은 표면이 (111)면인 n-type으로 doping된 Si wafer로서 사전처리로서 1 μm 및 6 μm 다이아몬드 페이스트로 scratch를 낸 후 아세톤 용액에서 초음파 세척을 하였다. 반응가스는 메탄가스와 수소가스를 사용하였고 유량은 MFC(mass flow controller)로 조절하였다. 증착조건은 그림 2(a)와 2(b)의 경우 메탄농도 1.7%, 반응압력 20Torr, 전체유량 100sccm(standard cubic centimeter per minute), 증착시간 3hrs, 기관온도 800°C 및 필라멘트 온도 1800°C이었다. Bias 전압은 그림 2(a)의 경우 $\pm 100\text{V}$, $\pm 200\text{V}$ 와 $\pm 300\text{V}$ 으로 하였고, 그림 2(b)의 경우는 $\pm 50\text{V}$, $+100\text{V}$ 와 -200V 로 하였다. Bias 전압에서 + 표시는 기관에 양의 전압을 가하는 것을 의미한다. 그림 2(c)의 증착조건은 메탄농도 1.7%, 반응압력 2Torr, 전체유량 100sccm, 증착시간 10hrs, 기관온도 760°C 및 필라멘트 온도 1750°C이고 기관과 grid의 bias 전압은 $\pm 20\text{V}$ 이었다. 그림 2(a)의 경우에 대하여 각 bias전압 인가에 따른 전류의 변화를 측정되었다.

기관에 증착된 시편의 표면은 SEM으로 관찰하였다. 종전에 보고된 대로⁴⁾ SEM에 의하여 다이아몬드 생성 밀도의 차이와 뚜렷한 결정형태를 갖는 다이아몬드와 non-diamond상을 포함하는 cauliflower 조직을 명확히 구별할 수 있었다.

3. 실험결과 및 고찰

본 실험에서 채택한 3가지 bias 인가방법 중 첫 번째 해당하는 그림 2(a)에 의하여 $\pm 100\text{V}$, $\pm 200\text{V}$ 및 $\pm 300\text{V}$ 를 인가하여 얻은 시편의 증착층의 미세구조를 사진 1에 나타내었다. 사진 1(a), 1(b), 그리고 1(c)는 기관에 양의 전압을 가한 경우이다. Bias 전압이 $+100\text{V}$ 일 때 텅스텐 망과 기관 사이에 약 50 μA 의 전류가 흘렀다. Cubo-octahedron 형태인 결정성이 비교적 양호한 다이아몬드 입자가 증착되었으나⁵⁾ 생성밀도가 그다지 높지 않아 기관전체를 덮지는 못하였다. Bias 전압이 $+200\text{V}$ 일 때 전류는 약 300mA로 상승하

였다. $+200\text{V}$ 를 인가한 그림 1(b)의 경우가 $+100\text{V}$ 를 인가한 그림 1(a)의 경우보다 다이아몬드 입자가 더 조밀하게 증착되었음을 알 수 있다. Bias 전압이 $+300\text{V}$ 일 때 전류는 약 500mA가 흘렀으며, glow의 발생이 시각적으로 관찰되기 시작하였다. 이때 증착된 다이아몬드 입자의 모양은 cubo-octahedron이며, 핵생성 밀도는 $+200\text{V}$ 의 경우보다 현저하게 감소하였다. 이것은 glow가 발생하면 다이아몬드의 증착속도 등이 감소한다는 종래의 결과와 일치한다^{6~8)}.

사진 1(d), 1(e)와 1(f)는 음의 bias전압을 가했을 때이다. -100V 인 사진 1(d)에서는 $-210\mu\text{A}$ 의 전류가 흘렀다. 양의 bias 전압을 가했을 경우보다 다이아몬드의 생성밀도가 낮아졌음을 알 수 있다. Bias전압이 -200V 인 경우는 -100mA 의 전류가 흘렀다. 사진 1(e)에서 볼 수 있듯이 전형적인 cauliflower 조직이 나타나 non-diamond상이 생성됨을 알 수 있다. -300V 에서는 -195mA 의 전류가 흘렀고 glow가 발생하였다. 그림 1(f)에 나타난 것과 같이 다이아몬드의 입자의 형태가 아닌 cauliflower 형태의 non-diamond상을 함유하는 입자들이 증착되었다. 그림 1(e)의 미세조직에 비교하여 그림 1(f)의 경우가 non-diamond 조직이 더욱 현저하였고 증착속도도 감소하였다.

Bias에 따라 수십 μA 에서 수백 mA의 전류가 측정되었다. 따라서 열 필라멘트에 의한 CVD 다이아몬드 공정에서 많은 음 또는 양의 전하가 존재한다는 것을 알 수 있다. 본 실험결과는 이러한 전하의 양과 부호가 다이아몬드의 생성에 영향을 줄 수 있음을 암시하고 있다. 이러한 전하는 핵생성 barrier를 낮추어주는 역할을 할 수 있기 때문에 다이아몬드의 생성에 중요한 역할을 할 수 있다. 이에 대한 상세한 설명은 앞으로 발표될 논문에서 다룰 예정이다.

첫 번째 bias 인가방법인 그림 2(a)에 의한 실험을 종합하면, 사진 1에 나타난 것과 같이 음의 bias보다 양의 bias의 경우 다이아몬드의 결정성이 좋았고 glow가 관찰되지 않은 $+200\text{V}$ 일 때 증착속도나 다이아몬드 생성 밀도가 최대가 되었다. 음의 bias의 경우는 -100V 의 경우에 결정성이 양호한 다이아몬드

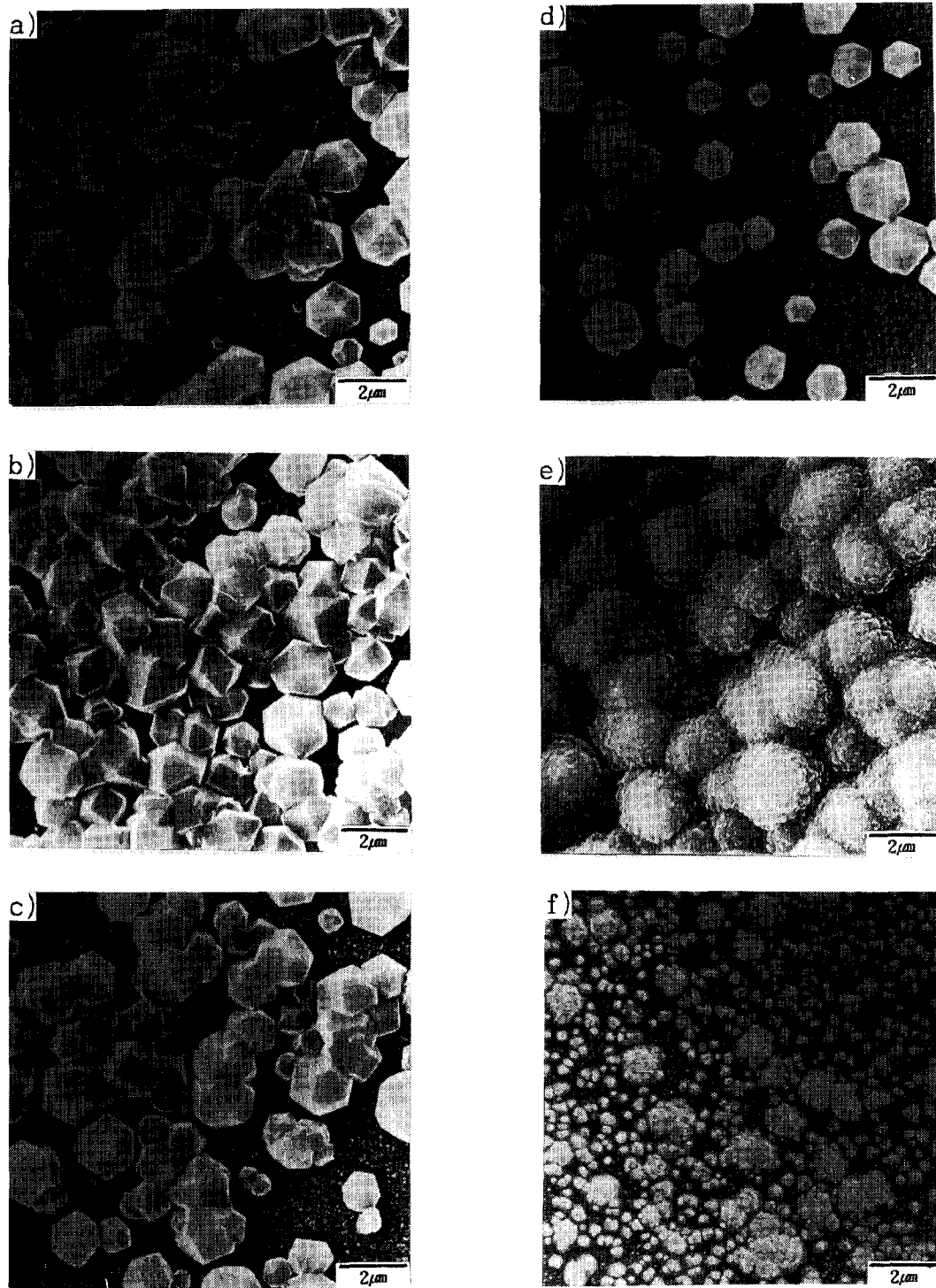


Photo 1. SEM microstructures of diamond deposited for 3hrs under different bias voltage between substrate and tungsten mesh grid :

(a) 100V, b) 200V, c) 300V, d) -100V, e) -200V, and f) -300V

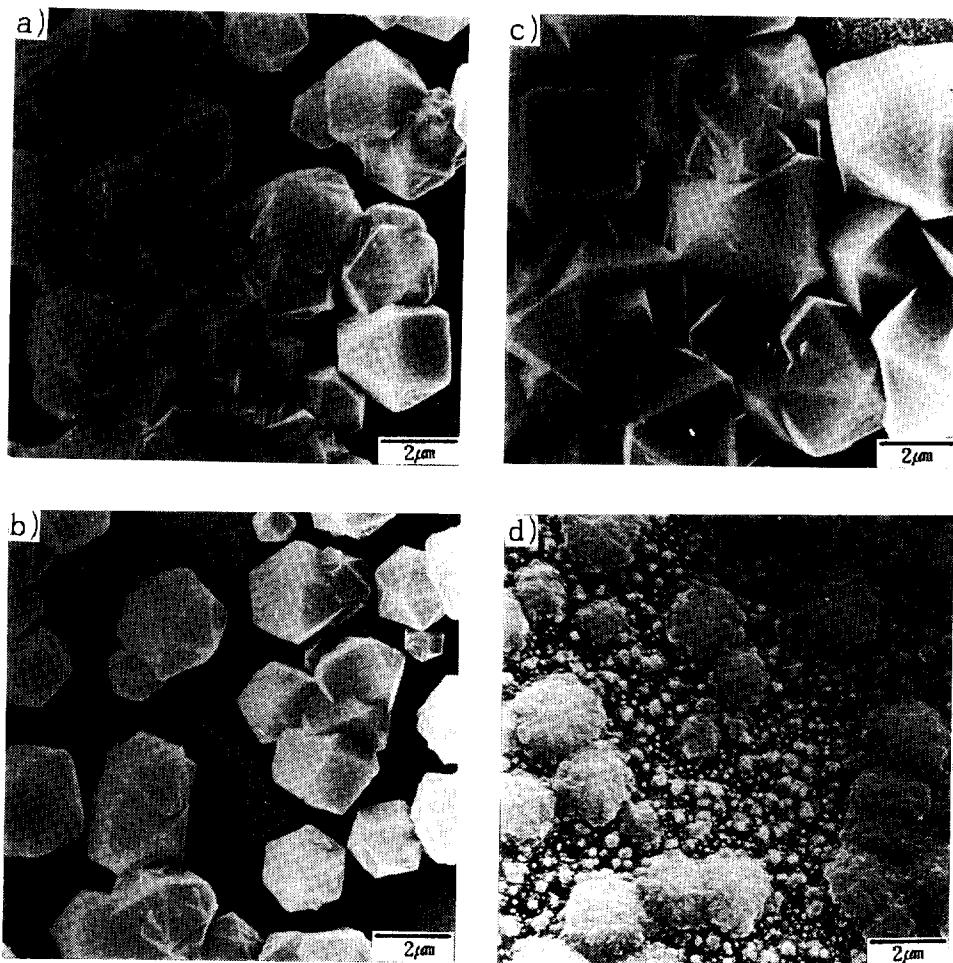


Photo 2. SEM microstructures of diamond deposited for 3hrs under different bias voltage between substrate and filament :
a) 50V, b) 100V, c) -50V, and d) -200V

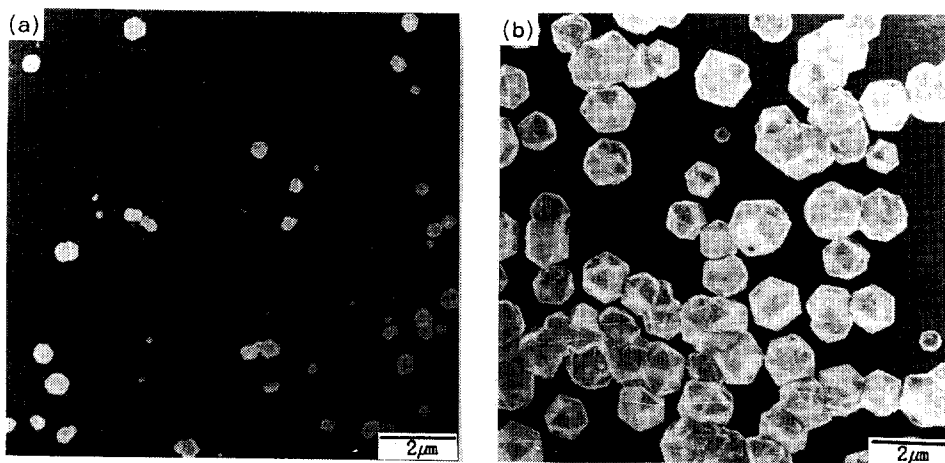


Photo 3. SEM microstructures of diamond deposited for 3hrs under different bias voltage between substrate and tungsten mesh grid :

a) 20V, and b) -20V

가 생성되었으나 -200V 이상에서는 non-diamond상을 포함하는 cauliflower 조직이 얻어졌다. 이러한 결과는 bias가 다이아몬드의 생성에 영향을 미친다는 것을 명확히 보여주고 있다. 특히 bias의 부호가 바뀔 때 따라 증착양상이 현저하게 달라지는 것으로 보아 다이아몬드 생성에 전하의 부호가 관련이 됨을 알 수 있다.

두 번째 bias인가방법은 종래의 EA CVD에서 기판에 양의 bias를 인가하여 다이아몬드의 핵생성밀도를 증가시킨 방법과 같은 그림 2(b)의 방법으로 기판과 필라멘트에 bias 전압을 가하여 얻은 시편의 미세조직의 변화를 사진 2에 나타내었다. 사진 2(a)와 2(b)는 양의 bias 전압을 증가시키에 따른 변화로서 50V 보다 glow가 발생한 100V 에서 다이아몬드 생성 밀도가 낮아짐을 알 수 있다. 사진 2(c)와 2(d)는 음의 전압의 증가에 따른 변화로서 -50V 에서는 다이아몬드 입자가 증착되었으나, -200V 의 bias 전압에서는 glow가 발생하였고 non-diamond 상을 포함하는 cauliflower 조직이 생성되었다. 사진 2의 결과는 사진 1의 양상과 비슷하다. 즉, 두 경우 모두 양의 bias일 때 glow가 발생되지 않은 조건에서 다이아몬드 생성밀도가 높고 음의 bias의 경우에 glow가 발생하면 cauliflower 조직이 생성되었다.

세 번째 bias 인가방법인 그림 2(c)는 기판과 텅스텐 mesh grid에 bias 전압을 인가하는 경우이다. 이에 대한 결과를 사진 3에 나타내었다. 사진 3(a)는 bias 전압이 $+20\text{V}$ 일 때이고, 사진 3(b)는 bias 전압이 -20V 일 때이다. 사진에서 보는 바와 같이 bias 전압이 $+20\text{V}$ 에서보다 -20V 에서 증착된 다이아몬드 입자의 크기가 크고 생성 밀도도 더 높은 것을 알 수 있다. 따라서 기판에 음의 전압의 bias를 가하였을 때 다이아몬드의 증착에 더 유리하게 작용함을 알 수 있다.

한편, 사진 2의 결과와 비슷한 bias 효과에 대한 실험결과를 Lee 등이 이미 보고한 바 있다⁸⁾. 이들 역시 기판에 낮은 음의 bias를 가하였을 때는 다이아몬드가 증착되고 음의 bias가 증가함에 따라 다이아몬드가 아닌 cauliflower 형태의 탄소상이 증착됨을 확인하였다. 이와 유사한 결과로서 glow discharge에

의한 CVD 다이아몬드 제조에서 기판을 음극에 위치시키면 amorphous상이 증착되고 양극에 위치시키면 다이아몬드가 증착된다는 보고⁹⁾가 있다. 이러한 결과와 관련하여 Tsuda 등은 다이아몬드 증착에 대하여 양전하 표면의 중요성을 지적하였다^{10,11)}. 기판에 양의 bias가 다이아몬드 생성에 유리하다는 종래의 결과들을 참조할 때 그림 2(c)에 의한 bias 인가의 결과인 사진 3은 주목할 만하다.

사진 3의 결과는 사진 1과 사진 2의 결과와는 다른 양상을 보여준다. 즉, 사진 1과 사진 2의 경우는 모두 기판에 양의 bias 전압이 다이아몬드 생성에 유리한 것을 보여주고 있지만, 사진 3의 경우는 기판에 음의 bias 전압이 다이아몬드 생성에 유리함을 보여주고 있다. 그림 2(c)의 bias 인가방법에서 텅스텐 mesh grid 및 기판과 텅스텐 필라멘트와의 bias 관계를 주목할 필요가 있다. 기판에 $+20\text{V}$ 의 bias가 걸릴 때, 음극인 grid와 접지된 텅스텐 필라멘트 사이에도 bias가 걸리게 된다. 이때 grid는 텅스텐 필라멘트에 대하여 -20V 의 bias 전압이 걸리게 된다. 결과적으로 텅스텐 필라멘트는 양의 bias가 걸리게 된다. 따라서 사진 3의 결과는 다이아몬드의 생성에 유리한 조건이 기판의 bias 부호가 양인 것이 필수적이 아니고 필라멘트에 걸리는 bias의 부호가 음인 것이 중요하다는 것을 말해준다. 사진 3의 결과는 전자의 기판에 대한 충돌효과를 감소시키는 음의 bias가 기판에 인가되었는데도 다이아몬드의 생성이 유리한 것으로 나타남을 말해준다. 따라서 이 결과는 종래의 EA CVD 효과에 대한 설명중에 필라멘트에서 방출된 전자가 기판에 충돌하여 다이아몬드의 생성을 도울 수 있다는 가능성을 배제하고 있다.

사진 1, 2와 3의 결과를 동시에 만족하면서 다이아몬드의 생성에 유리한 조건은 바이어스의 인가방법에 관계없이 공통적으로 텅스텐 필라멘트에 음의 bias가 인가되는 것이다. 즉 본 연구결과는 텅스텐 필라멘트로부터 전자의 방출을 촉진시키는 방향으로 bias가 인가되는 조건에서 다이아몬드의 생성밀도 및 증착속도에 유리하게 되지만, 반대로 필라멘트에서 열전자의 방출을 억제되는 bias가 인가되는 조건에서는 다이아몬드 증착이 불리하게 됨을

알 수 있다. 따라서, 필라멘트에서 방출되는 전자는 다이아몬드 생성에 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있다. Haubner와 Lux¹²⁾는 열 필라멘트 법에서 열역학적으로 필라멘트가 탄소에 의하여 증착이 되는 조건에서는 non-diamond상이 생성된다고 하였다. 이러한 열역학적인 조건은 필라멘트 온도가 낮아지거나 또는 탄소의 농도가 높아지는 경우에 해당한다. 이러한 결과는 본 연구에서 보여주는 필라멘트에서의 전자방출의 역할과 일맥상통한다. 즉, 필라멘트가 탄소에 의하여 증착이 되면 필라멘트로부터의 전자방출이 현저하게 감소할 것이다. 필라멘트에 탄소가 증착되어 전자방출이 감소하면, 본 연구의 전자방출을 억제하는 bias 인가조건과 마찬가지로 다이아몬드의 생성이 불리해질 것이다.

4. 결 론

열 필라멘트 CVD법에 의한 다이아몬드 증착시 bias전압을 인가하였을 때 증착에 미치는 영향을 조사하기 위하여 bias 전압의 인가 방법을 3가지로 변화시켜 증착시킨 결과 bias 전압을 인가하는 방법에 관계없이 필라멘트에서 전자 방출을 촉진시키는 방향으로 bias 전압을 가할 때 다이아몬드 증착에 유리하게 작용하였다. 또한 필라멘트에서 방출되는 전자는 다이아몬드의 생성에 관련이 있음을 알 수 있었다. 한편, 본 연구의 결과로 다이아몬드 생성과 관련된 필라멘트에서 방출된 전자의 역할 중에서 최소한 전자의 기관과의 충돌에

의한 효과는 아니라는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. K. E. Spear, J. Am. Ceram. Soc., 72[2] (1989) pp. 171~191.
2. 백영준, 은광용, 대한금속학회회보, 2[2] (1989) pp.149~158.
3. A. Sawabe and T. Inuzuka, Appl. Phys. Lett., 46[2] (1985) pp. 146~147
4. 백영준, 은광용, 대한금속학회회보, 2[3] (1989) pp. 263~269
5. K. Kobash, K. Nishimura, Y. Kawate and T. Horiuchi, Physical Review B, 38[6] (1988) pp. 4067~4084
7. S. Pepper, Appl. Phys. Lett., 38 (1981) p. 344
8. Y. H. Lee, P. D. Richard, K. J. Bachmann, and J. T. Glass, Appl. Phys. Lett., 56[7] (1990) pp.620~622 .
9. D. Satrapa, R. Haubner and B. Lux, Surf. Coat. Technol., 47 (1991) pp. 59~68
10. M. Tsuda, M. Nakajima and S. Oikawa, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) pp 5780~5783
11. M. Tsuda, M. Nakajima and S. Oikawa, Jpn. J. Appl. Phys., 26[5] (1987) pp. L527~L529
12. R. Haubner and B. Lux, Diamond Relat. Mater., 2 (1993) pp. 1277~1294