

기관 바이어스 인가에 의한 ECR플라즈마 CVD에서의 다이아몬드 핵생성 증진효과

전 형 민 · 이 종 무
인하대학교 금속공학과

Diamond Nucleation Enhancement by Applying Substrate Bias in ECR Plasma CVD

Hyeong-Min Jeon and Chong-Mu Lee

Department of Metallurgical Engineering, Inha University

초 록 다이아몬드 박막을 이용한 반도체소자를 실현시키기 위해서는 다이아몬드가 아닌 다른 재료의 기관위에 대면적에 걸쳐 다이아몬드막을 에피텍셜 성장시키는 것이 필수적이다. 그러나 이 분야의 연구는 아직 초보상태로 그 목표가 실현되지 못하고 있다. 본 논문에서는 저압의 ECR 마이크로파 플라즈마 CVD에 의하여 대면적의 Si(100)기관상에 방향성을 갖는 다이아몬드막을 성공적으로 성장시킨 결과를 보고하고자 한다. 지금까지 얻어진 최적 핵생성 공정조건은 다음과 같다: 반응압력 10Pa, 기관온도 800°C(마이크로파 전력이 3kW일 때), 원료가스 CH₄/He계로 농도비 3%/97%, 가스 총유량 100sccm, 바이어스 전압 +30V, 마이크로파 전력(microwave power) 4kW, 바이어스 처리 시간 10분간이며, 성장단계에서의 증착공정 조건은 기관온도 800°C, 원료가스 CH₄/CO₂/H₂계로 농도비 5%/15%/85%, 가스 총유량 100sccm, 바이어스 전압 +30V, 마이크로파 전력 5kW, 성막시간 2시간으로 일정하게 유지하였다. 이 조건하에서 기관 면적 3×4cm²의 대면적에 대해서 약 2×10⁹cm⁻²의 핵생성 밀도를 균일하게 재현성있게 얻었다. 원료가스로 CH₄/H₂를 사용한 경우보다 CH₄/He를 사용할 경우에 라디칼밀도의 증가에 의하여 더 높은 핵생성밀도를 얻을 수 있었다. 또한 저압의 ECR플라즈마 CVD의 경우에는 양의 바이어스전압이 막의 손상이 없어 다이아몬드 핵생성에 더 적합하였다.

Abstract The heteroepitaxial growth of diamond films over large area is essential in realizing diamond-based electronic devices. In this paper we report a successful growth of uniform diamond films with the nucleation density as high as 2×10⁹cm⁻² over wide areas of Si(100) substrates by low pressure ECR microwave plasma CVD. The optimal process parameters for the nucleation step are a bias voltage of 30V, a gas composition of 3%CH₄ in He, a total gas flow rate of 100sccm, a pressure of 10Pa, a substrate temperature of 800°C, a microwave rf-power of 4kW, and a process time of 10min. On the other hand, those for the growth step are a bias voltage of 30V, a gas mixture of CH₄-CO₂-H₂ with concentrations of 5%, 15%, and 85%, a gas flow rate of 100sccm, a substrate temperature of 800°C, a microwave power of 5kW, and a process time of 2hr. A CH₄/He gas mixture offers higher diamond nucleation density than a CH₄/H₂ gas mixture because of higher radical density. Also it was found that positive bias voltage was more appropriate for the low pressure ECR plasma CVD than negative bias voltage.

1. 서 론

다이아몬드 박막은 기계적 강도, 광투과성, 열전도도, 음의 전파성, 내약품성 등의 물리적, 전기적 특성이 우수하여 기계재료, 광학재료, 전자재료 등 광범위한 high tech분야에 응

용될 것으로 기대된다. 그러나 그중에서도 가장 큰 기대를 모으고 있는 응용분야는 반도체 분야이다. 다이아몬드 반도체는 밴드갭이 대단히 크고, 전자와 홀의 이동도가 Si보다 더 크며 유전율이 낮은 등 반도체재료로서의 특성이 매우 우수하다¹⁾. 밴드갭이 크다는 것은

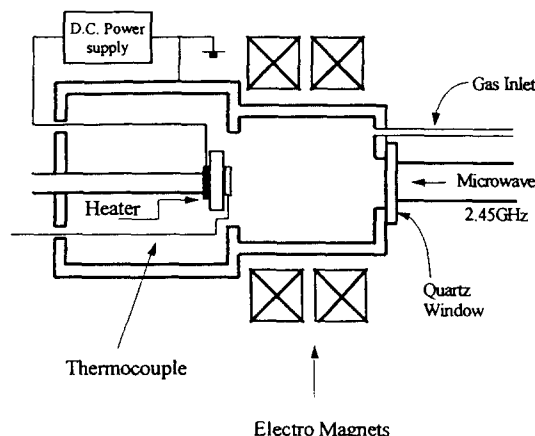


Fig. 1. Schematic diagram of an ECR plasma CVD system.

고온에서 사용가능함을 의미하는데, Si와 GaAs의 실제 사용한계온도가 각각 150°C와 250°C인데 반해, 다이아몬드는 500°C까지도 작동이 가능할 것으로 기대된다.

다이아몬드 컴퓨터 칩을 실현시키기 위해서는 우선 다이아몬드가 아닌 다른 재료의 기판상에 단결정 다이아몬드 박막을 성장시킬 수 있어야 한다. 따라서 이러한 다이아몬드 heteroepitaxy가 오늘날 다이아몬드 CVD에 관한 연구의 가장 중요한 목표중의 하나이다²⁾.

지금까지 여러 가지 CVD공정에 의하여 다이아몬드 박막을 성장시켰다는 연구보고³⁾가 있었지만, 단결정 다이아몬드 기판상에 단결정 다이아몬드 박막을 성장시키는 homoepitaxy⁴⁾만이 성공했을 뿐이다. 다이아몬드 heteroepitaxy는 c-BN⁵⁾나 Ni⁶⁾과 같이 다이아몬드와 격자불일치가 적은 재료를 기판으로 하여 처음으로 시도되었다. 1991년 Yoshikawa 등은 c-BN상에 다이아몬드 박막을 성공적으로 heteroepitaxial growth하였다고 보고하였다⁵⁾. 그러나 그들이 기판으로 사용한 c-BN단결정은 100 μ m정도 크기의 소형으로 큰 c-BN결정이나 박막은 얻기가 매우 어렵다. 같은 해에 Sato 등은 단결정 Ni상에 다이아몬드 단결정을 국부적으로 성장(local epitaxial growth) 시켰음을 보고한 바 있다⁶⁾. 또한 1992년 Stoner와 Glass는 마이크로파 CVD장비내에서 기판에 negative bias를 가하여 β -SiC상에 방향성을 가진 다이아몬드 단결정의 핵을 생성시켰음을 보고하였으며⁷⁾, 1993년 Jiang과 Klages는 유사한 방법

으로 Si상에 방향성(oriented)을 가진 다이아몬드 단결정 핵생성을 발표하였다⁸⁾. β -SiC와 Si상에 다이아몬드 단결정 박막을 성공적으로 성장시킬 수 있다면, 넓은 면적에 걸쳐 다이아몬드를 heteroepitaxial growth하는 것이 가능해지는 중요한 의미가 있겠으나, 이들 재료와 다이아몬드간의 격자불일치가 커서 아직 방향성이나 texture를 가진 다이아몬드 박막을 국부적으로 얻는 데에 그치고 있다. 그밖에 1993년 Ojika 등이 Cu(111)면상에 (111)결정방위를 가진 다이아몬드 단결정을 국부적으로 성장시켰음을 보고한 바 있다⁹⁾.

다이아몬드 박막의 저압·저온·대면적 합성은 기초연구, 공업적 응용면에서 대단히 중요하다. 특히 다이아몬드 박막의 대면적 단결정 합성은 미래의 다이아몬드 박막의 응용을 위해서 필수불가결하다. 실제 바이어스 처리법-마이크로파 플라즈마 CVD를 이용해서 수 mm의 면적에서 고배향 성장에 성공한 사례가 보고되고 있다. 일반적으로 바이어스 처리는 기판에 음의 전압을 인가하여 heteroepitaxially textured diamond의 핵생성을 고양시키는 효과를 나타내는 반면, 양의 전압을 인가한 경우에는 단순히 핵생성을 촉진하는 효과를 나타낸다¹⁰⁾. 그러나 공업적 양산체제에 필요한 대면적 합성이 어렵고 반응이 일어나는 기판 근처의 쉬스영역의 압력이 높기 때문에 플라즈마 상태분석이 어려워 그 기본적인 핵생성과 성장의 기구를 규명하는 데 불리하다. 따라서 본 연구에서는 저압(10Pa)의 ECR 플라즈마 CVD에다 양의 바이어스를 사용하여 대면적의 다이아몬드가 아닌 다른 재료의 기판위에 다이아몬드 핵발생을 시도하고 또한 적외 레이저 흡수분광법 등에 의해 플라즈마 상태를 제어하는 것에 의해 핵발생 기구의 규명을 시도하였다.

2. 실험장치 및 방법

실험장치

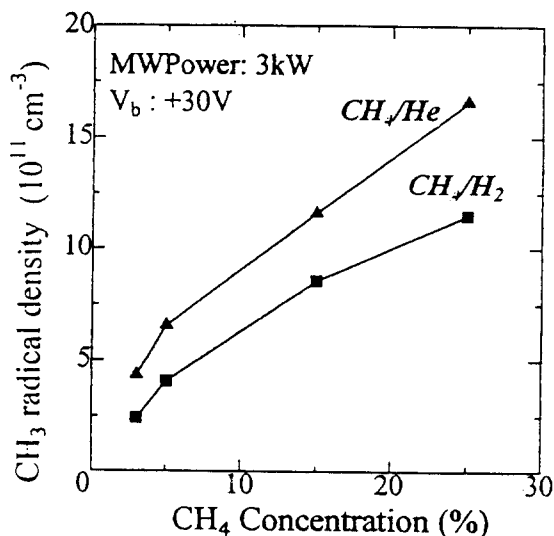
본 연구에서 사용한 ECR플라즈마 CVD장비는 Fig. 1에 보인 바와 같이 캐비티(cavity), 반응실, 자장코일, 마이크로파 발진기, 기판홀더 및 진공배기장치로 구성되어 있다. 진공배기계에는 로타리 펌프 및 터보 분자 펌프를 사용하고 있다. 본 장치의 연속방전시의

Table 1. Deposition process parameters for ECR plasma CVD

① Nucleation step	
gas	CH ₄ /He
pressure (Pa)	10
temperature (°C)	600
bias voltage (V)	-60~+60
microwave power (kW)	3, 4, 5
time	2~40 min
gas concentration (%)	1~15 / 99~85
total gas flow (sccm)	100
② Growth step	
gas	CH ₄ /CO ₂ /H ₂
pressure (Pa)	10
temperature (°C)	600
bias voltage (V)	30
microwave power (kW)	5
time	2 hr
gas concentration (%)	5/10/85
total gas flow (sccm)	100

최대 마이크로파 출력은 5kW이고 마이크로파주파수는 2.45GHz이다. 자장은 발산형 자장으로서 마이크로파를 ECR조건보다 수배 높은 고자장측으로부터 도입한다. 보통의 마이크로파는 플라즈마 주파수에 의해 결정되는 임계 플라즈마 밀도(마이크로파의 경우는 $7 \times 10^{10}/\text{cm}^3$)를 초과하는 플라즈마를 통과하여 전파될 수 없지만, 본 장치에서처럼 강자장을 걸어서 ECR조건보다 전자의 사이크로트론 주파수를 더 높게 올려 전자의 라마 운동과 같은 우회전 편파를 이용함으로써 마이크로파는 임계 플라즈마보다도 높은 밀도의 플라즈마층을 반사되지 않고 통과하는 것이 가능하다. 그럼으로써 ECR조건 근방에서 전자의 사이크로트론 공진이 일어나고 마이크로파가 높은 효율로 흡수되어 임계밀도 이상의 플라즈마가 얻어질 수 있다.

기관 온도는 holder 뒷쪽에 장착되어 있는 독립된 히터로부터 온도를 올릴 수 있다. 챔버내의 최대 진공도는 10^{-7} torr이다. 가스는 MFC에 의해 제어된다. 또 이 장비에는 라디

Fig. 2. CH₃ radical density as a function of CH₄ concentration.

칼 밀도의 측정이 가능한 적외레이저 분광 장치와 플라즈마 발광분광 장치가 부착되어 있어서 각종 반응의 라디칼 밀도 및 그 상대밀도를 구할 수 있다.

실험방법

기관재료로는 p-type Si(100)단결정을 사용하였다. 기관은 47%의 불산(HF)수용액으로 5분간 처리하여 자연산화막을 제거하고 기관홀더에 장착시켰다. 각각의 원료 가스를 라인으로 유입시키기 전에 챔버는 2×10^{-6} torr까지 진공 배기시켰다. 세팅온도까지 기관이 가열될 때를 기다려 가스를 유입시켰다. 자장과 바이어스 전원을 넣어주고 마이크로파를 도입하는 것에 의해 핵생성 단계의 실험을 시작하였다. 이어서 연속으로 핵생성 단계의 실험을 하였으며, 최종적으로 SEM 등으로 결과를 분석하였다.

각각의 실험단계에서는 분광창을 통해 발광분광 스펙트라를 얻었다. 또 적외 레이저 흡수분광기에 의해 방전중의 라디칼 밀도를 레이저광의 광원을 챔버를 여러 번 통과시키는 것에 의하여 측정하였다. 또한 원료가스로 탄화수소 가스를 사용하기 때문에 챔버와 캐비티의 벽내에 오염된 탄소성분을 제거하기 위해서 산소와 수소플라즈마에 의해 크리닝 작업을 실시하였다. 역시 발광분광 스펙트로에 의해 챔버상태를 제어하였다. 수소플라즈마는

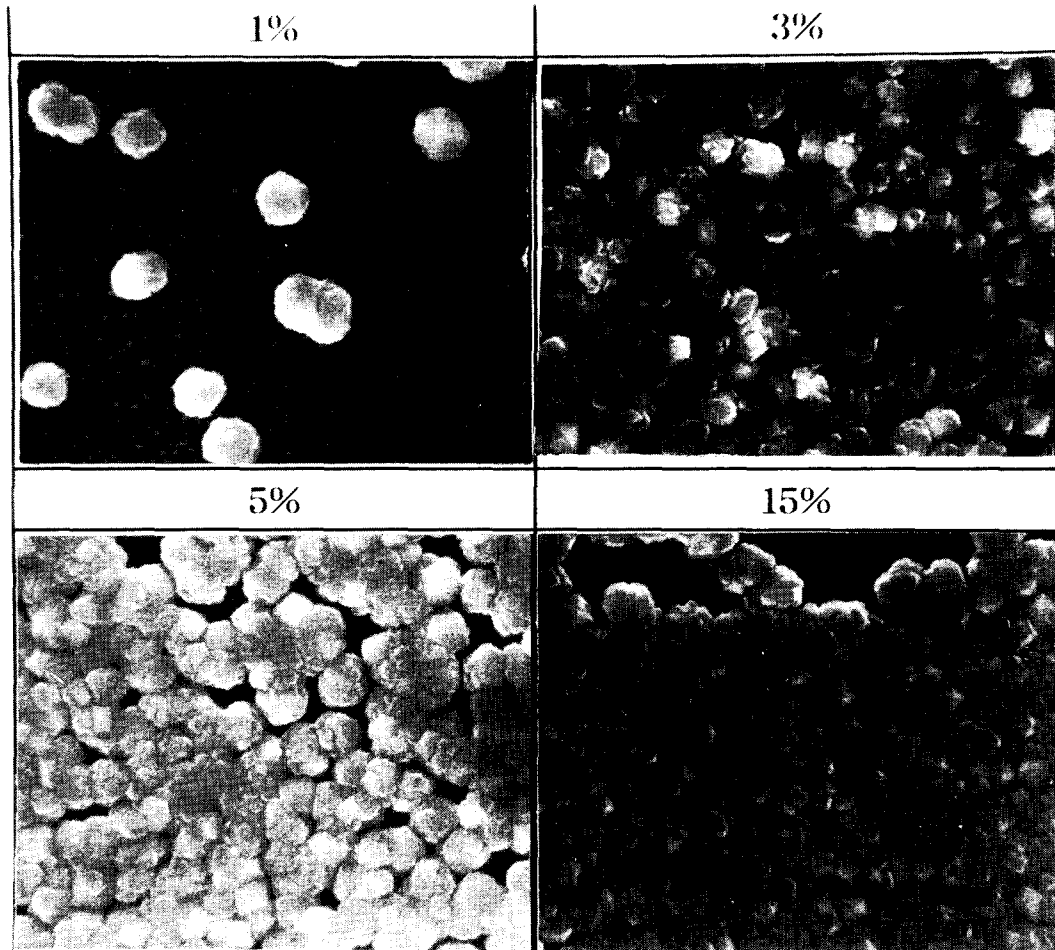


Fig. 3. Surface SEM micrographs of diamond films for various gas ratios in the substrate bias treatment. Other process parameters for the bias treatment are a pressure of 10Pa, a temperature of 600°C, a bias voltage of +30V, microwave power of 4kW, a time of 10min and a total gas flow of 100sccm. The process parameters for the growth step are a source gas composition of 5%CH₄/15%CO₂/85%H₂, a pressure of 10Pa, a temperature of 600°C, a bias voltage of +30V, a microwave power of 5kW, a time of 2hr, and total gas flow of 100sccm.

산소방전시의 기관 홀더와 챔버의 산소성분을 제거하기 위해 사용하였다. 이것을 2~3회 정도 반복하여 처리하였다.

핵생성단계 및 성장단계 각각에서의 다이아몬드 막 증착조건은 Table. 1에 보인 바와 같다.

3. 실험결과 및 고찰

대면적 에피성장에는 핵생성단계에서 발생하는 핵의 제어가 중요하다. 따라서 본 연구에서는 성장단계의 조건은 지금까지의 경험에 의하여 얻어진 최적 공정조건으로 일정하게 고정시키고 핵생성단계에서 기본적인 공정 매개변수들을 변화시킴으로써 핵생성을 제어하

였다. ECR 플라즈마CVD의 공정조건에는 가스농도, 바이어스전압, 마이크로파 전력 및 바이어스처리 시간등이 있는데, 본 논문에서는 주로 가스농도와 바이어스 전압이 막밀도 및 결정성에 미치는 효과에 관하여 논의하고자 한다.

가스농도비 의존성

CVD다이아몬드 합성시 탄소원료 가스로는 CH₄, CH₃OH, CO, CO₂ 등을 사용하고 희석가스로는 H₂, He, Ar 등을 주로 사용하고 있다. H₂가스는 수소라디칼에 의한 비다이아몬드 성분의 에칭원으로 사용한다. 그러나 대면적 핵생성과 플라즈마 상태의 분석에 유리한 저

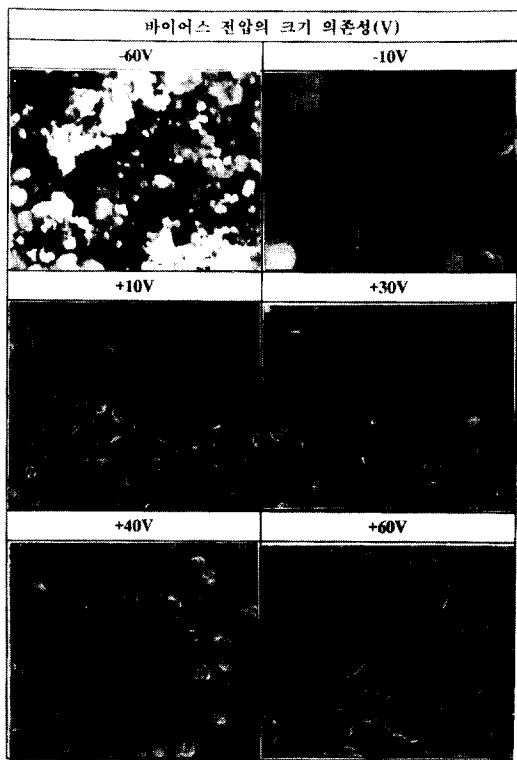


Fig. 4. Surface SEM micrographs of diamond films for various substrate bias voltages.

압 ECR플라즈마 CVD의 경우에는 반응압력이 낮기 때문에 반응압력이 수 kPa인 마이크로 플라즈마 CVD에 비하여 원자상 수소 라디칼 및 CH_3 라디칼과 같은 다이아몬드 합성에 주활성종이라고 생각되는 라디칼의 밀도가 더 낮다. 본 연구에서는 수소 회석방전을 대신해서 He(헬륨)회석방전에 의하여 다이아몬드의 핵생성을 시도하였다. 적외 레이저 흡수 분광에 의한 분석을 통하여 He회석방전의 경우가 수소회석방전의 경우에 비해 라디칼 밀도가 높은 것을 알 수 있었다. Fig. 2에 CH_4/H_2 혼합가스와 CH_4/He 의 혼합가스의 방전시의 라디칼 밀도가 나타나 있다. Fig. 2의 데이터는 적외 레이저 흡수 분광에 의해서 다이아몬드 합성에 주반응 라디칼이라고 생각되어지는 CH_3 라디칼 밀도를 CH_4 농도의 함수로 나타낸 것이다. 기관 바이어스 전압 +30V, 마이크로 전력 3kW의 실험조건으로 여러 메탄농도에 대하여 ECR point에서의 라디칼 밀도의 스펙트럼으로부터 얻은 것이다. 그림으로부터 알 수 있듯이 He방전의 경우가 H_2 방전의 경우

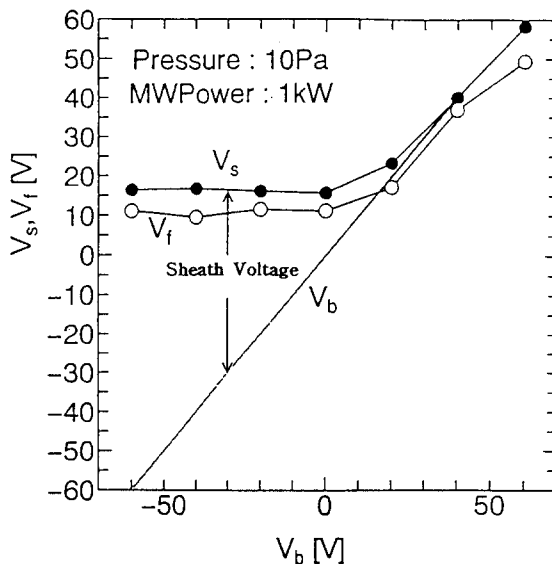


Fig. 5. Substrate bias dependences of plasma potential (V_s) and floating potential (V_f).

보다 라디칼밀도가 2배정도(5% CH_4) 더 높다. 이것은 He회석방전의 경우가 H_2 회석방전의 경우보다 플라즈마 밀도가 더 높기 때문이다. 라디칼밀도는 반응 압력과 플라즈마 밀도의 곱에 비례한다. He회석방전에서의 플라즈마 밀도가 더 높은 것은 He의 이온화에너지가 낮기 때문으로 생각되어진다. 랑뮤어 프로브법(이침 프로브법)에 의해서 He과 H_2 의 플라즈마 밀도를 같은 조건(1kW, 10Pa)에서 측정한 결과를 Table. 2에 나타내었다. He회석방전의 경우가 1 order 정도 더 높은 것을 알 수 있다.

또한 He대신 Ar을 시도하기도 했는데, 이때 Ar은 He보다 무거워서 바이어스에 의한 기관 및 발생한 핵에 손상을 주는 것이 확인되었다. 그 밖에 CH_3 생성이 쉬운 CH_3OH 를 원료가스로 사용하였으나 재현성이 매우 좋지 않았다. 이것은 메탄올에 산소성분이 포함되어 있어 생성되는 핵을 빨리 에칭시키거나 초기에 기관을 산화시키기 때문인 것으로 생각된다.

가스의 총유량을 100sccm으로 일정하게 하고 두 가스의 조성비를 CH_4 가 1%, 3%, 5% 및 15%가 되도록 MFC로 변화시키면서 바이어스 처리를 실시하였다. 바이어스 처리단계에서의 다른 공정조건들은 기관온도 약 800°C(히터세팅 온도는 600°C), 반응압력 10Pa, 바

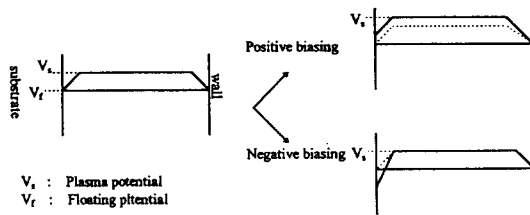


Fig. 6. Change of plasma potential with the variation of bias voltage.

바이어스 전압 30V, 마이크로파 전력 3kW, 바이어스 처리시간 10분과 같다.

바이어스 처리를 한 후 SEM에 의하여 다이아몬드 막 형상을 관찰한 결과 바이어스 처리 직후에는 다이아몬드 핵이 관찰되지 않았다. 기판은 그을음과 같은 검은 막으로 덮혀 있었으며 쉽게 벗겨졌다. 바이어스 처리한 후 연속하여 일정한 공정조건에서 2시간동안 막을 증착시킨 다음 SEM으로 관찰한 결과 CH_4 농도가 3%일 경우 핵생성 밀도가 가장 높음을 알 수 있었다. Fig. 3에서 1%의 경우 막밀도가 매우 낮은 것을 볼 수 있는데, 이것은 CH_4 농도가 낮아서 탄소 과포화도가 낮기 때문인 것으로 생각된다. 반면, 15%의 경우에는 비록 다이아몬드(111)면이 잘 보이는 피라밋형상이 많이 보이긴 하지만, 대부분이 2차핵에 의한 것이고, 게다가 15%에서는 막밀도가 불균일한 경우가 많아 재현성에 문제가 있는 것으로 생각된다. 따라서 그 이후의 실험은 메탄농도 3%에서 실험을 실시하였다. SEM 사진으로부터 측정한 다이아몬드의 핵생성밀도는 CH_4 농도 1, 3, 및 5% 각각에 대해 3×10^7 , 5×10^8 및 $5 \times 10^9 cm^{-2}$ 이었으며, 15%의 경우에는 약 $1 \times 10^9 cm^{-2}$ 이었으나 분포가 불균일한 편이었다.

바이어스 전압 의존성

일반적으로 異種 기판위에 CVD법으로 다이아몬드를 합성할 때 기판에 대한 전처리를 전혀 실시하지 않으면 핵생성밀도가 매우 낮다. 따라서 스크레칭¹¹⁾과 같은 전처리를 해서 핵생성밀도를 높이기도 한다. 그러나 스크레칭 처리를 할 경우 생성되는 핵의 결정방위가 무질서해지기 때문에 배향성장을 위해서는 다른 전처리 방법에 의하여 핵생성밀도를 높일 것이 요구된다. 또한 초분말 다이아몬드를 적절한 농도의 산용액으로 처리한 용액을 기판

표면에 입히는 씨딩(seeding)의 방법¹²⁾도 있으나, 이 방법에서는 핵생성 밀도가 분말의 질에 많이 의존하고, 용액의 농도에도 크게 의존하므로 재현성이 나쁜 단점이 있다. 현재 마이크로파 플라즈마 CVD에서 주로 사용되고 있는 바이어스 처리법¹²⁾이 다이아몬드의 대면적 단결정합성에 유리하며 그 핵생성 밀도도 스크레칭처리법에 의한 막성장의 경우보다 더 높다. 따라서 본 연구에서는 ECR플라즈마 CVD장비를 사용하여 바이어스처리법에 의하여 핵발생을 제어하는 실험을 실시하였다. 이때 핵생성단계에서 기판에 적절한 바이어스를 걸어줌으로써 다이아몬드 핵생성을 위한 효율적인 이온 에너지를 발생시킬 수 있다. 바이어스의 효과로는 기판 표면의 청정화, 원자크기의 결함발생에 의한 핵생성의 촉진, 표면상의 반응종들의 확산 또는 이동(migration)의 촉진, 그리고 충돌에 의한 활성라디칼의 생성 등을 들 수 있다¹³⁾.

한편, 바이어스 처리법-마이크로파 플라즈마 CVD에서 핵생성 단계에 걸어주는 바이어스 전압의 크기는 장비마다 약간의 차이는 있으나 -100~-200V정도이다. 마이크로파 플라즈마 CVD법에서는 쉬스(sheath) 영역의 압력이 높기 때문에 실제 바이어스 포텐셜에 의해서 기판에 도달하는 이온은 수 eV에 지나지 않는다. 바이어스 전압을 음으로 크게 걸어주어도 쉬스영역이 커지기 때문에 충돌에 의해 기판에 도달하는 이온의 에너지에는 거의 차이가 없다. 그러나 본 ECR플라즈마 CVD법의 경우 앞서 언급한 대로 10Pa(0.1torr)의 저압을 사용하기 때문에 바이어스 전위에 의해 쉬스영역을 통과해서 기판에 도달하는 이온은 도중에 거의 충돌하는 일이 없다. 따라서 ECR플라즈마 CVD의 경우 기판에 도달하는 이온은 쉬스 포텐셜만큼의 에너지를 갖고 표면에 도달한다. 그러므로 ECR플라즈마법에서의 바이어스 전압조건은 마이크로파 플라즈마법에서의 그것과 다르며, 본 ECR플라즈마법에서는 기판 바이어스 전압에 의해서 이온 에너지를 제어하는 것이 가능하다. 이상의 설명은 음의 전압을 인가하였을 경우에 해당되며, 일반적으로 플라즈마 CVD에서 음의 전압을 인가할 경우에는 이온이 아니라 전자가 기판 표면에 충돌하게 되므로 양의 전압을 인가한

본 실험의 경우에는 일반적으로 음의 전압을 인가해 주는 마이크로파 플라즈마 CVD와 핵생성면에 본질적으로 차이가 있을 것으로 생각된다. 이런 배경에서 바이어스 전압의 크기의 변화에 의해 막밀도 및 결정질의 변화를 비교 조사하였다.

Fig. 4는 다이아몬드 핵생성 정도를 나타내는 SEM 사진들이다. 이 SEM 사진들은 여러 바이어스 전압조건하에서 바이어스 처리한 후 막을 증착한 결과이며, 다른 공정조건들은 다음과 같다 : 가스농도비 3%CH₄/97%He, 마이크로 파워 3kW, 그리고 바이어스 처리시간 10분. 한편, 성장단계에서의 공정조건은 앞에서의 Table. 1에 보인 바와 같다. 바이어스 전압 +30V가 결정질면과 핵생성 밀도면에서 가장 좋은 조건임을 알 수 있다. +30V에서의 핵생성 밀도가 +40V, +60V에서 보다 더 높음을 알 수 있으며, -60V, -10V의 경우 결정질이 매우 좋지 않음을 알 수 있다. 앞에서 언급한 것과 같이 ECR 플라즈마 CVD의 경우 반응압력이 높기 때문에 쉬스(sheath)영역을 거쳐 기관에 도달하는 이온은 쉬스 포텐셜만큼의 에너지를 갖는다. 따라서 -60V과, -10V의 경우 에는 이온에너지가 지나치게 커서 생성되는 핵 및 검은 빛깔의 막(膜)에 큰 손상을 줌으로써 성막결과 비정질 탄소 또는 흑연상 탄소가 많이 생성된 것으로 생각되어진다. 기관 바이어스 전압에 따른 플라즈마 전위와 플로팅(floating)전위의 변화를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5로부터 양의 바이어스를 걸어 줄 경우 기관바이어스 전압이 증가함에 따라 플라즈마 전위 및 플로팅 전위가 모두 증가함을 알 수 있다. 따라서 쉬스 전압의 크기는 그림에서 보는 것처럼 얼마 되지 않는다. 반면, 음의 바이어스쪽은 음의 값으로 바이어스 전압이 증가함에도 불구하고 플라즈마 전위는 변화하지 않음을 알 수 있다. Fig. 6에 보인 바와 같이 양의 바이어스 전압의 크기를 증가시키면, 바이어스 전압을 걸어주지 않을 경우보다 기관쪽에 도달하는 전자전류는 증가하게 된다. 따라서 플라즈마 전체가 전하의 중성을 유지하기 위해서는 플라즈마와 접하고 있는 벽쪽의 전류가 증가하지 않으면 안된다(실제로는 이온전류가 됨). 결국 플라즈마 전위가 높아짐으로써 이 전자

전류를 보충할 수 있다. 그러나 음의 바이어스쪽은 이미 이온전류가 포화되어 있기 때문에 음의 바이어스 전압을 크게 걸어주어도 플라즈마 전위는 변화하지 않으며, 그 결과 바이어스 전압을 걸어줌에 따라 쉬스전압이 더 커지게 된다. 바이어스전압 +30V에서의 핵생성 밀도는 직접 SEM 사진으로부터 계산한 결과에 의하면 $1 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ 정도였다.

4. 결 론

본 연구에서 얻은 주요 결과들을 요약하면 다음과 같다.

1) ECR플라즈마 CVD를 이용한 바이어스 처리법에 의하여 다이아몬드의 핵생성을 시도한 결과 지금까지 얻은 최적 조건은 다음과 같다. 먼저 핵생성 단계에서의 바이어스 처리 조건은 반응압력 10Pa, 기관온도 800°C(마이크로파 전력이 3kW일 때), 원료가스 CH₄/He 계로 농도비 3%/97%, 가스 총유량 100sccm, 바이어스 전압 +30V, 마이크로파 전력 4kW, 바이어스 처리 시간 10분간이며 성장단계에서의 증착공정 조건은, 기관온도 800°C, 원료가스 CH₄/CO₂/H₂계로 농도비 5%/15%/85%, 가스 총유량 100sccm, 바이어스 전압 +30V, 마이크로파 전력 5kW, 증착시간 2시간으로 항상 일정하게 유지하였다. 이 조건하에서 기관 면적 3×4cm²의 대면적에 (실제 4inch기관에도 가능한 것으로 생각됨)대해서 약 $1 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ 의 핵생성 밀도를 균일하고 재현성있게 얻었다.

2) 원료가스로 CH₄/H₂대신에 CH₄/He를 사용했을 경우 라디칼의 밀도의 증가에 의해 핵생성 밀도를 증가하는 것을 알 수 있었다. He 희석 방전과 H₂희석 방전의 경우 라디칼 밀도와 플라즈마 밀도(전자 밀도)의 크기를 적외 레이저 흡수분광과 더블 프로브법에 의해서 각기 측정하였다.

3) 저압의 ECR플라즈마 CVD의 경우에는 양의 바이어스 전압이 핵생성에 적합한 것을 알았다. 음의 바이어스 전압을 걸어 주었을 경우, 막은 상당히 손상받음을 생성된 막의 결정질과 SEM형상으로부터 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 한국과학재단의 한일

공동연구비 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다. 또한, 일본측 공동연구자인 오사카대학의 히라키 교수팀의 협조에 감사드립니다. 끝으로 친절하신 심사평과 유익한 조언을 많이 주신 본 논문의 심사위원 두 분께 충심으로 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M.N. Yoder, "Diamond properties and applications", in "Diamond Films and Coatings", ed. by R.F. Davis, Naves publications, 1993.
2. A. Collins, *Semicon. Sci. Technol.* **4**, 605 (1989).
3. For example, J.C. Angus et al., *J. Cryst. Growth*, **2**, 380 (1968).
4. B.V. Derjaguin et al., *J. Cryst. Growth*, **2**, 380 (1968).
5. M. Yoshikawa et al., *Appl. Phys. Lett.* **57**, 428 (1990).
6. Y. Sato et al., *Second International Conference on New Diamond Science and Technology*, Washington D.C., 1990, ed. Messier et al. (MRS, Pittsburgh, 1991), P. 371.
7. B.R. Stoner and J.T. Glass, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 698 (1992).
8. X. Jiang and C.P. Klages, *Diamond Relat. Mater.* **2**, 1112 (1993).
9. S. Ojika et al., *Jpn. J. Appl. Phys* **32** L1681 (1993).
10. A. Sawabe and T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.* **46**(2), 146 (1985).
11. Yugo et al., *J. Appl. Phys.* **57**, 1912 (1988).
12. J. Wei, H. Kawarada, J. Suzuki and A. Hiraki, *J. Cryst. Growth.*, **99**, 1201 (1990)
13. Yugo, T. Kanai, T. Kimura, and T. Muto, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1036 (1991).