

ECR 플라즈마 CVD에 의한 대면적의 Si기판상에서의 다이아몬드의 핵생성

전형민·이종무

인하대학교 금속공학과

Large area diamond nucleation on the Si substrate using ECR plasma CVD

Hyeong-Min Jeon and Chongmu Lee

Department of Metallurgical Engineering, Inha University, Incheon 402-751

(1996년 9월 20일 받음, 1997년 3월 7일 최종수정본 받음)

초 록 ECR마이크로파 플라즈마 CVD법에 의하여 단결정 Si기판위에서 대면적에 걸쳐 방향성을 가진 다이아몬드박막을 성공적으로 성장시키고, 막 중착공정을 바이어스처리 단계와 성막단계의 2단계로 나누어 실시할 때 바이어스처리 단계에서 여러 공정 매개변수들이 다이아몬드 핵생성밀도에 미치는 효과에 관하여 조사하였다. 기판온도 600°C, 압력 10Pa, 마이크로파 전력 3kW, 기판 바이어스 +30V의 조건으로 바이어스 처리할 때, 핵생성에 대한 잠복기간은 5-6분이며, 핵생성이 완료되기 까지의 시간은 약 10분이다. 10분 이후에는 다이아몬드 결정이 아닌 비정질 탄소막이 일단 형성된다. 그러나 성장단계에서 이러한 비정질 탄소막은 에칭되어 제거되고 남아있는 다이아몬드 핵들이 다시 성장하게 된다. 또한 기판온도의 증가는 다이아몬드 막의 결정성을 높이고 핵생성 밀도를 증가시키는 데에 별로 효과가 없다. ECR플라즈마 CVD법에서 바이어스처리 테크닉을 사용하면, 더욱 효과적임을 확인하였다. 총유량 100 sccm의 CH₃OH(15%)/He(85%)계를 사용하여 가스압력 10Pa, 바이어스전압 +30V, 마이크로파 전력 3kW, 온도 600°C의 조건하에서 40분간 바이어스처리한 다음 다이아몬드막을 성장시켰을 때 일시적으로나마 제한된 지역에서 완벽한 다이아몬드의 에피성장상이 이루어졌음을 SEM으로 확인하였다. 이것은 Si기판상에서의 다이아몬드의 에피성장상이 가능함을 시사하는 것이다. 그밖에 라만분광분석과 cathodoluminescence 분석에 의한 다이아몬드의 결정질 조사결과와 산소방전 및 수소방전에 의한 챔버벽의 탄소오염효과 등에 관하여 토의하였다.

Abstract We reported a successful deposition of oriented diamond films over a large area of the Si(100) substrate by low pressure ECR microwave plasma CVD previously. In this paper we report effects of various process parameters of the bias treating step on the diamond nucleation density in the diamond deposition process composed of the bias treating step and the growth step. The incubation period for the diamond nucleation is 5-6 min, and the time for the completion of the diamond nucleation (i.e., the time for the substrate to be completely covered by the diamond nuclei) is approximately 10 min under the bias treating process conditions: a substrate temperature 600°C, a gas pressure of 10Pa, a microwave power of 3kW, and a substrate bias of +30V. An amorphous carbon film forms on the nuclei after 10min, but the carbon film is etched away and the remained diamond nuclei grow to a diamond film in the growth step. Also, increasing substrate temperature is not nearly effective in enhancing the crystallinity and the nucleation density of the diamond film. It was confirmed that a bias treatment technique is very effective in enhancing diamond nucleation. A perfect diamond epitaxial growth was observed by SEM in the growth step after a bias treatment step the process conditions of which are a gas composition of CH₃OH(15%)/He(85%), a total gas flow of 100sccm, a gas pressure of 10Pa, a substrate bias voltage of +30V, a microwave power of 3kW, a temperature of 600°C and a time of 40min, although the epitaxy was achieved for a short while in a limited area. This implies that it would be possible to achieve a heteroepitaxial growth of diamond under proper deposition process conditions. Also the investigation results of diamond film quality by Raman spectroscopic analysis and cathodoluminescence analysis and the effect of oxygen and hydrogen glow discharges on the removal of carbon contaminants on the chamber wall have been discussed.

1. 서 론

다이아몬드가 아닌 다른 재료의 기판상에 결정질 다이아몬드막을 성장시키는 이른바 헤테로에피택시(heteroepitaxy)는 다이아몬드 반도체 칩을 실현시키기 위하여 필수적으로 개발해야 할 기술이다. 결정질 다이아몬드 기판상에 결정질 다이아몬드 박막을 성장시키는 호모에피택시(homoepitaxy)도 어려운데, 하물며 원자구조나 격자상수 등이 완전히 일

치하지 않는 다른 재료의 기판상에 단결정 다이아몬드를 성장시킨다는 것은 여간 어려운 일이 아니다. 또한, 경제적, 실용적 면을 고려할 때 그 위에 다이아몬드막을 성장시킬 단결정 기판의 가격이 너무 비싼 것도 곤란하다.

지금까지 C-BN¹⁾, BeO²⁾, Cu³⁾, Ni⁴⁾, Co⁵⁾, Mo⁶⁾, W⁶⁾와 같은 재료의 단결정 기판상에 다이아몬드막을 에피성장시키려는 시도가 이루어져 왔으며, 국부적으로 기판과 같은 texture를 갖는 다이아몬드박막을 얻는 데에는 성공하였으

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

나 제대로 된 단결정 다이아몬드박막은 성장시키지 못했다. 또한 설사 에피성장에 성공한다 하더라도 이 기판재료들의 단결정을 크게 성장시키기가 어렵고 그 가격도 비싼문제가 여전히 숙제로 남게된다. 따라서 그 기술이 이미 크게 발달되어 싼 값으로 구입이 가능한 Si웨이퍼를 기판으로 하여 다이아몬드의 헤테로에피텍스가 가능하다면, 그것은 매우 이상적일 것이다. Si는 다이아몬드와 같은 diamond cubic 결정구조를 갖지만 격자불일치도(lattice mismatch)가 52%나 되어 일반 상식으로 볼 때 Si상에서의 다이아몬드의 헤테로에피텍시는 불가능하다. 1992년 Stoner⁷⁾ 등은 플라즈마 CVD법을 사용하여 β-SiC(100)기판 위에서 texture를 가진 다이아몬드막을 성장시키는 데에 성공하였다고 보고하였다. β-SiC 역시 zinc blende구조로써 diamond cubic구조와 매우 유사한 구조를 갖지만, 다이아몬드와 격자불일치도가 22%나 되어 그것을 기판으로 한 다이아몬드의 에피성장은 매우 어려울 것으로 생각되어 왔으므로, 그 보고는 많은 사람의 주목을 받았다. 그들은 탄화물 플라즈마를 쪼여주는 이른바 탄소처리(carbon treatment)⁸⁾에 의하여 β-SiC기판과 다이아몬드막 사이에 buffer layer에 해당하는 얇은 탄화물층을 형성시켜 줌으로써 격자불일치에 따른 문제점을 완하시키는 데에 성공한 것이다.

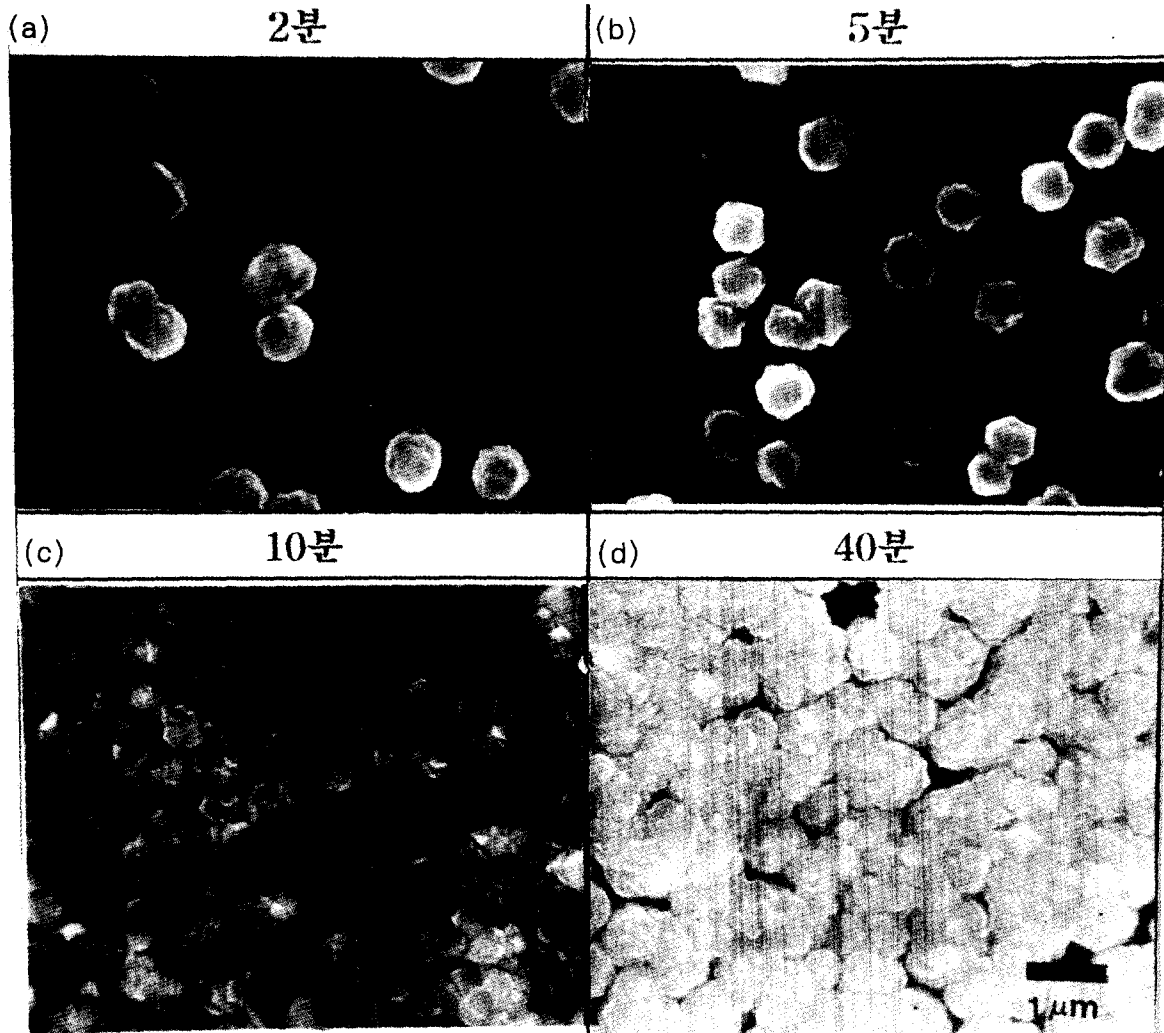
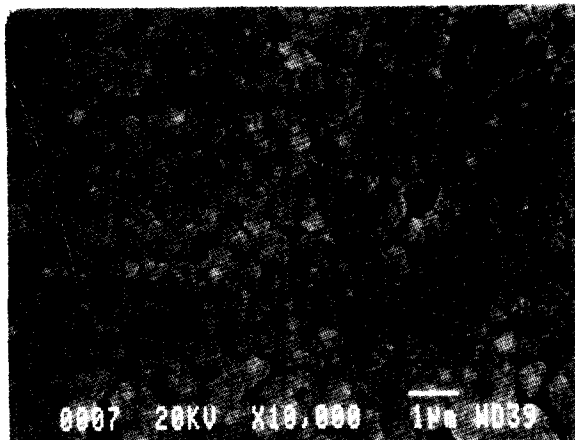
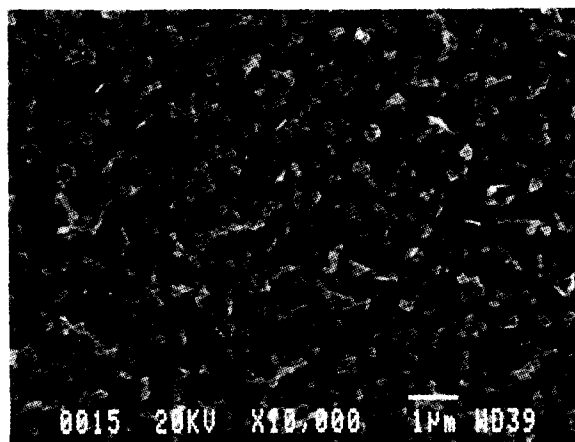


Fig. 1. SEM micrographs of diamond particles for various substrate bias treating times (Deposition conditions are listed in Table 1.) : (a) 2min, (b) 5min, (c) 10min, and (d) 40min



(a)



(b)

Fig. 2. SEM micrographs of diamond particles for various process temperatures of the bias treatment: (a) 600°C and (b) 900°C

β -SiC상에서의 다이아몬드 헤테로에피택시가 가능성을 보임에 따라 Jiang⁹⁾ 등은 1993년 Si(100)기판상에 방향성을 가진 연속된 다이아몬드막을 성장시키는 데에 성공하였음을 보고하였다. 그들은 먼저 “탄소처리”에 의하여 Si기판상에 얇은 SiC에피전이층을 형성해 주고, 이어서 “바이어스 처리”¹⁰⁾에 의하여 Si기판상의 자연 산화막층을 제거해 줌으로써 방향성을 가진 다이아몬드의 핵생성을 크게 활성화시킬 수 있었다 한다. 그들은 탄소처리 및 바이어스 처리 테크닉을 가미한 마이크로 플라즈마 CVD법에 의하여 Si(100)기판상에 (100)방향성이 높은 다이아몬드막을 성장시킨 것이다. Si와 다이아몬드의 계면에 misfit dislocation들이 발생하여 두 재료간에 격자불일치도가 높음에도 불구하고 격자간의 coherency가 유지됨으로써 배향성이 유지될 수 있었던 것이다.

그러나 방향성을 가진 다이아몬드막이 집적회로의 기판으로 사용되기에 불충분함은 말할나위 없다. 집적회로의 기판으로 사용하기 위해서는 넓은 면적에 걸쳐 완벽한 단결정 다이아몬드막을 얻을 수 있어야 한다. 지금까지 다이아몬드의 헤테로에피택시에 주로 사용되어 온 통상의 마이크로 플라즈마 CVD테크닉^{11~13)}으로는 매우 제한된 지역에서만

다이아몬드의 헤테로에피택시가 가능하므로, 대면적화를 위해서는 보다 더 진보된 막 증착테크닉이 요구된다 하겠다.

이러한 배경에서 본 연구에서는 탄소 소스로 메타놀^{14,15)}을, 증착법으로는 ECR마이크로 플라즈마 CVD테크닉^{16~19)}을 사용하여 넓은 면적에 걸쳐 방향성을 갖는 다이아몬드막을 성공적으로 성장시킨 결과를 보고하고자 한다. 본 연구자들이 다이아몬드막을 증착하는 과정에서 일시적이거나 완벽한 단결정 다이아몬드막을 얻을 수 있었는데, 이것은 증착 공정 조건만 잘 결정한다면, 다이아몬드의 완벽한 에피택셀 성장이 가능함을 의미하는 것으로 그 의의가 크다 하겠다. 본 연구자들은 최근 저압의 ECR마이크로 플라즈마 CVD에 의하여 대면적의 Si(100)기판상에 방향성을 갖는 다이아몬드막을 성공적으로 성장시킨 결과와 가스농도비 및 바이어스 전압에 대한 다이아몬드 핵생성밀도의 의존성을 보고한 바 있다. 본 논문에서는 앞의 논문에서 이어 다이아몬드 핵생성밀도의 ECR 마이크로 플라즈마 CVD법에서의 바이어스처리 시간, 및 기판온도 의존성과 핵생성밀도에 미치는 효과에 관하여서도 보고하고자 한다.

2. 실험 방법

다이아몬드막은 기본적으로 ECR 마이크로 플라즈마 CVD법을 사용하여 증착되었다. 그 장비는 본 저자들이 최근에 발표한 논문²⁰⁾에 자세히 기술되어있으며, 증착조건은 Table. 1에 보인 바와 같다. 본 연구에서는 ECR플라즈마 CVD법 외에 그것에 의한 다이아몬드의 핵생성과 비교하기 위하여 통상의 마이크로 플라즈마 CVD법에 의한 다이아몬드막 증착공정을 따로 실시하였다. 두 방법에서 공히 다이아몬드막의 증착은 바이어스 처리(핵생성)단계와 성장단계의 2단계로 나누어 서로 다른 공정조건하에서 이루어졌다. 본 연구에서는 탄소 소스가스로 사용하던 메탄 대신 액상소스인 메타놀을 사용하여 다이아몬드의 핵생성을 시도하기도 했는데, 이때의 바이어스 처리단계에서의 공정조건은 다음 section에서 별도로 제시할 것이다.

3. 결과 및 고찰

바이어스 처리 시간 의존성

Si기판위에서의 다이아몬드의 핵생성 과정은 먼저 초기 탄소의 확산에 의해서 SiC층 또는 비정질 탄소층이 만들어지고 그 위에서 핵생성이 이루어진다. 따라서 핵생성까지는 일정한 잠복기간이 존재하며, 일반적으로 바이어스 처리에 의한 핵생성 단계에서는 보통 메탄 등의 탄소가스의 농도가 성막(막의 성장)단계에서의 그것보다 더 높다. 본 연구에서는 CH_4/He 계에서 메탄농도 3%를 사용하여 핵생성밀도의 ECR플라즈마 CVD에서의 바이어스 처리시간에 대한 의존성을 조사하였다. 다른 조건들은 기판온도 600°C, 압력 10Pa, 마이크로 플라즈마 전력 3kW 및 기판 바이어스 전압 +30V와 같다. 그 결과는 Fig. 1의 SEM사진에 보인 바와 같다.

초기 5분까지는 핵생성이 일어나지 않았으며, 처리시간 10분에서 108cm² 이상의 핵생성밀도를 얻었다. 그러나

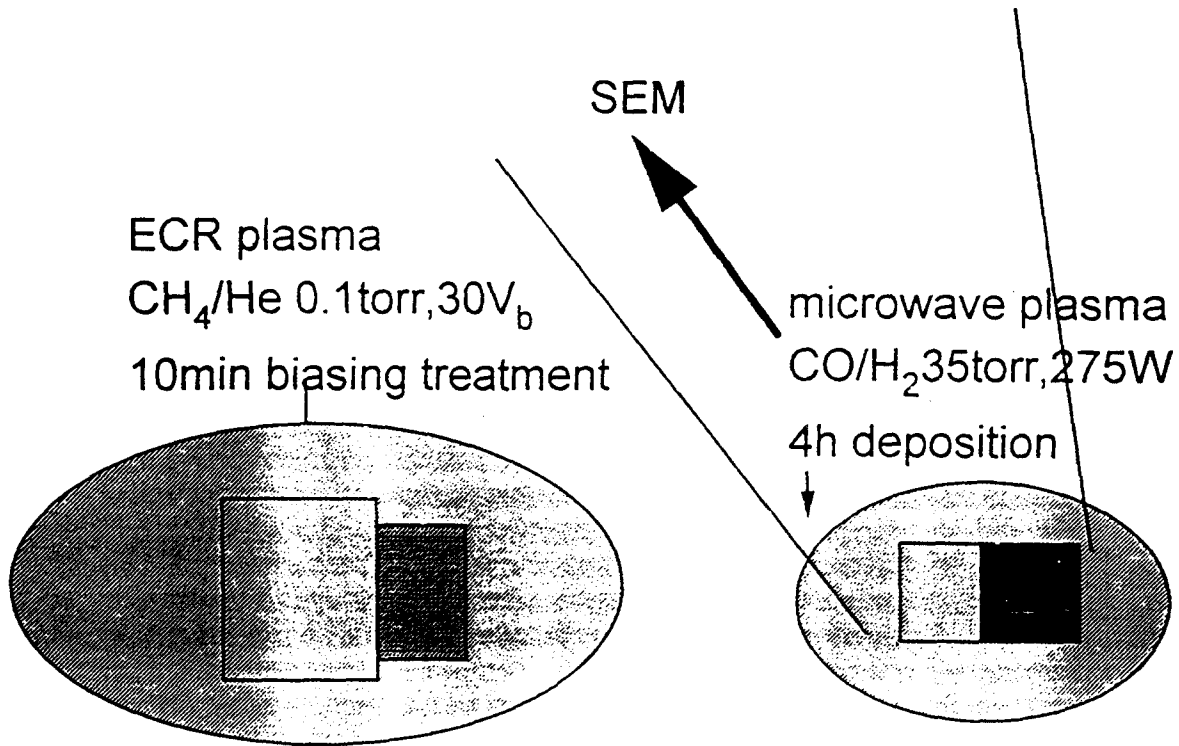


Fig. 3. Schematic diagram of bias treated specimen preparation using (a) ECR plasma of CO/He and (b) ECR plasma of CO/H₂

40분에서는 더 이상의 핵밀도의 증가가 없었다. 초기 5분 까지 핵생성이 일어나지 않은 것은 초기에 기판표면에 도달한 탄소성분이 기판 내로 확산해 들어감으로써 탄화층을 만들기 때문에 이 시간동안은 아직 표면에 임계핵 크기의 cluster가 형성되지 않은 것으로 생각되어진다. 또 40분 이상의 경우에도 핵생성 밀도가 비슷한 것은 이미 10분에서 핵이 포화되었기 때문인 것으로 생각된다. 즉, 초기 10분까지는 핵생성이 완료되고, 그 이후의 바이어스처리 시간에는 이미 생성된 핵이 성장하여 비정질 탄소막과 같은 비다이아몬드막을 형성한다. 또한, 이 막은 성장단계의 공정조건하에서 에칭되어 제거되고 남아 있는 다이아몬드핵이 다시 성장하게 되는 것으로 생각된다.

한편, 막의 결정질은 바이어스 처리 시간에 그다지 의존하지 않았으며, 오히려 바이어스처리 시간이 길어짐에 따라 결정질은 더욱 악화되었다. 아마 실험중 챔버벽에 흡착된 탄소 성분이 반응에 참가함에 따라 탄소 포화도가 더 높아지고, 지나치게 높아진 탄소 과포화도에 의하여 흑연상과 같은 비다이아몬드 성분의 막이 이미 생성된 핵위로 두껍게 형성되어 결정질이 더욱 악화되는 것으로 생각된다. 또한, 챔버벽에 오염되었던 이 탄소 성분은 성장단계에도 영향을 미치는 것으로 보인다. 따라서 챔버내의 오염물을 제거하기 위하여 핵생성이 포화되는 바이어스 처리시간 10분의 시점에서 다른 공정조건들을 변화시켰다.

기판 온도의 의존성

기판 온도를 증가시키면 활성종들의 표면 및 기판내로의 확산속도가 증가하고, 그 결과 반응속도가 증가하며, 생성된 핵의 기판에 대한 부착특성이 향상될 것으로 기대된다.

뿐만아니라 결정질의 향상과 막밀도의 향상도 기대된다. 본 연구에서는 기판의 위치를 최고 1cm까지 플라즈마 중심부 쪽으로 앞당겨서 바이어스 처리를 실시하였다. 그와 동시에 마이크로파 전력을 증가시킴으로써 기판표면 온도도 상승시켰다. 또한, 핵생성처리 단계 전에 먼저 He방전으로 기판표면 온도를 상승시켰다. 그러나 핵생성밀도 및 결정질 면에서 모두 효과를 보지 못했다. 이번에는 기판 holder 뒤쪽에 장착시킨 독립된 히터로부터 900℃까지 상승시켜 비교적 일정하게 유지하면서 핵생성처리를 시도하였다. 이렇게 높은 기판표면 온도에서의 실험은 본 연구의 원래 목적인 저온합성에는 배치되는 것이지만, 다이아몬드의 배향성장을 위하여 시도한 것이다. 이 핵생성처리 공정에서의 다른 조건들은 10Pa, CH₄(3%)/He(97%), 100sccm, +30Vb, 3kW, 및 10분간 이었다.

Fig. 2의 SEM 결과에 의하면, 900℃에서 바이어스처리한 경우에는 흑연상 탄소가 불연속 입자상으로 성장되어 있는 것이 관찰되었다. ECR 플라즈마에서는 압력이 10Pa의 저압이어서 이온은 쉬스에서 거의 충돌을 일으키지 않고 기판에 도달하기 때문에 충분히 높은 에너지를 갖고 있다. 따라서 기판온도가 900℃ 이상으로 높은 경우에는 오히려 흑연상을 생성하기 쉬울 것이다.

이 고온 holder는 한 번의 실험 후 장치 일부분의 고장으로 인해 600℃~900℃사이의 온도에서의 막특성 변화를 실험하지 못 하였다.

마이크로파 플라즈마 CVD에 의한 석막

ECR 플라즈마 CVD법에서 바이어스 처리에 의한 핵생성의 고양효과를 확인하기 위하여 ECR 플라즈마 CVD로 바

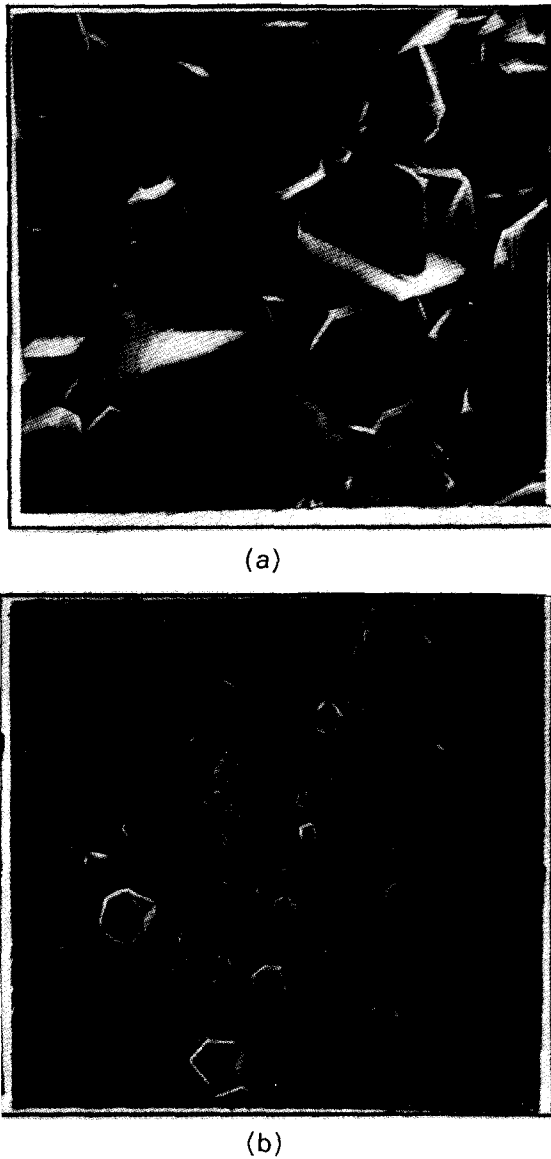


Fig. 4. SEM micrographs of diamond particles grown by ECR plasma microwave plasma CVD after (a) ECR plasma bias treatment and (b) no bias treatment

이어서 처리에 의하여 핵생성을 시킨 후 마이크로파 플라즈마 CVD로 성막(film growth)을 실시하였다. 실험방법은 아무런 처리를 하지 않은 실리콘 기판으로 처리할 기판의 반을 덮고, 덮지 않은 부분만을 ECR 플라즈마 CVD로 바이어스 처리하는 것이다. 이어서 마이크로파 플라즈마 CVD로 성막시킨다. 실험방법의 모식도와 그 SEM 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다. 마이크로파 플라즈마 CVD의 성막조건은 앞의 논문²⁰⁾에서 기술한 바 있는 ECR 플라즈마 CVD에서의 성막조건과 같다. ECR 플라즈마 CVD에 의하여 바이어스 처리한 후 연속적으로 마이크로파 플라즈마 CVD에 의하여 성막시킬 경우 최적의 조건에서 비교적 높은 밀도의 핵생성이 일어나지만, 성막 단계에서는 핵생성 단계에서 발생한 핵 이외에 2차 핵생성과 성장이 상당히 일어나는 것으로 생각된다. 한편, 바이어스 처리한 부분은 바이어스 처리 하지 않은 기판 부분과 비교할 때 결정의 크기가 약간 더 크고 연속된 막의 형태를 갖추고 있음을

볼 수 있는데, 이것으로부터 ECR 플라즈마 CVD가 마이크로파 플라즈마 CVD보다 다이아몬드의 핵생성에 더 유리함을 알 수 있다.

라만 분광(RAMAN Spectroscopy)에 의한 결정질 평가 합성한 다이아몬드막의 결정질을 평가하기 위하여 ECR 플라즈마 CVD로 지금까지 얻어진 최적 바이어스처리 공정 조건인 가스농도 $\text{CH}_4(3\%)/\text{He}(97\%)$, 바이어스전압 +30V, 마이크로파 전력 4kW(이 결과는 3kW에서 처리한 결과임)에서 10분간 바이어스처리를 한 후 5시간동안 성막처리하여 라만 분광에 의한 스펙트럼을 얻었으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 다이아몬드 피크로 알려진 라만 시프트(raman shift) 1335cm^{-1} 위치에서 피크가 나타난 것이 보이긴 하지만 날카롭지 못하며, 1500cm^{-1} 위치에서 상대적으로 더 크고 더 넓은 피크가 나타난 것으로 보아 다이아몬드막은 비정질탄소 및 흑연상 탄소 등의 비다이아몬드 성분이 상당량 섞여 있는 것으로 생각된다. 물론 (111)면이 깨끗하게 보이는 다이아몬드 입자에서도 날카로운 피크를 얻지 못한 것은 다이아몬드 입자들 부근에서의 결정질이 좋지 않았기 때문으로 생각된다. ECR 플라즈마 CVD로 얻은 다이아몬드막의 결정질이 마이크로파 플라즈마 CVD의 바이어스 처리법에 의하여 얻은 다이아몬드막의 결정질보다 더 좋지 않은 것은 희석가스로 수소대신 헬륨을 사용하였을 뿐만아니라 수소라디칼의 밀도가 고압의 마이크로파 플라즈마에 비해 더 낮기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 앞으로 라디칼 밀도를 더욱 상승시키기 위하여 펄스 마이크로파를 사용하거나 일정한 온도에서 마이크로파 전력을 증가시키는 등의 방법으로 플라즈마의 밀도를 증가시키도록 노력해야 할 것 같다.

또한 CL(Cathodoluminescence)에 의해서도 막의 불순물과 결정질을 평가하였다. Fig. 6(a)와 (b)를 비교할 때, ECR 플라즈마 CVD에 대한 Band A 피크의 넓이가 마이크로파 CVD에 대한 그것보다 더 넓은 것을 알 수 있다. 이 넓이가 작을수록 다이아몬드막의 결정질이 더 우수하다. 따라서 ECR 플라즈마에 의한 막은 라만분광 분석결과에서 알 수 있었던 것처럼 비정질 탄소등 비다이아몬드 성분이 막내에 많이 함유되어 있음을 알 수 있다. Fig. 4(a)의 ECR 플라즈마에 의한 CL결과에서 Band A 이외에 다른 피크들이 나타나 있는데, 이것은 챔버내의 N_2 (질소)와 같은 불순물의 존재에 의한 피크로 생각된다.

$\text{CH}_3\text{OH}/\text{He}$ 에 의한 헤테로에피택시 핵생성(Heteroepitaxial Nucleation)

다이아몬드상 탄소의 주요 라디칼성분인 CH_3 라디칼을 더 효과적으로 생성시키기 위하여 메타놀을 사용하여 핵생성 처리를 하였다. 메타놀을 사용하면, 발생하는 산소가 흑연상 탄소를 선택적으로 에칭시키는 효과도 기대할 수 있다. 그러나 실험결과를 볼 때, 기판표면의 산화로 인하여 핵생성밀도 면에서 재현성이 좋지 않았다. Table. 2에 보인 핵생성 조건하에서(성막조건은 CH_4/He 계와 같음) Fig. 7에 보인 것과 같은 헤테로에피택시 핵생성에 성공하였다. 국부적이긴 하지만, 다이아몬드의 결정방위와 단결정 실리콘의

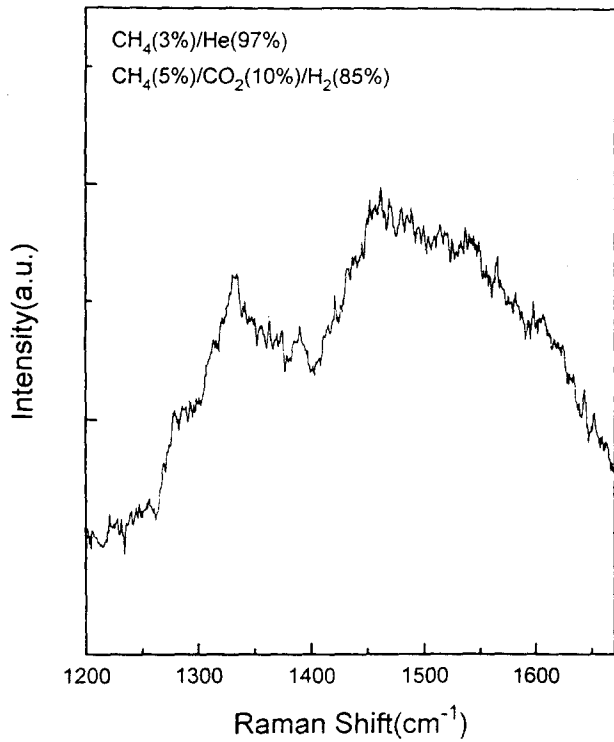


Fig. 5. Evaluation of diamond film quality by Ramann spectroscopy

결정방위가 서로 일치함을 SEM에 의하여 확인하였다. 각각의 다이아몬드 핵이 서로 같은 방향으로 정렬되어 있는 것을 볼 수 있다. 또한 사진으로부터 에피텍셜 핵생성이 발생한 곳에서의 막성분이 무엇인지는 알 수 없으나, 모두 동일한 물질로서 그 물질을 뚫고 또는 그 물질을 바탕으로 핵이 생성되어 있는 것이 보인다. 그러나 성막 후 이 부분은 관찰되지 않았다. 성막단계에서 원료가스로 사용한 CO₂의 산소성분이 이 핵을 쉽게 에칭해 버린 것으로 판단된다. 앞서 기술한 대로 메탄올계는 재현성이 매우 좋지 않아 이 실험은 메탄계 가스를 사용하여 실시하였다.

챔버의 오염제거

챔버벽에 흡착된 탄소오염물을 제거하지 않고 다음 다이아몬드막을 증착한 경우와, 산소 방전처리를 하여 탄소오염물을 일정수준 이하가 될 때까지 제거하고 난 다음 증착공정을 실시한 경우를 비교할 때, 같은 실험 조건하에서도 막 밀도와 막의 형상면에서 큰 차이가 있었다. 이것은 아마 전 실험의 증착공정 중에 챔버의 벽에 흡착되어 있던 탄소오염물이 다음 증착공정중에 떨어져 나와 반응에 참가하기 때문인 것으로 생각한다. 따라서 매회 증착공정이 끝난 후 챔버벽을 산소방전과 수소방전 처리하여 챔버 내부를 세정하였다. 산소방전 후 플라즈마 발광분광 분석결과에 따라 챔버의 탄소 오염물을 제어하였다. 산소방전에 의하여 주로 발생하는 반응물이 CO₂임을 Fig. 8(a)의 분광도로부터 알 수 있다. 따라서 CO₂피크가 일정수준 이하로 감소되었을 때 다음 증착공정을 실시하였다. 물론 산소방전에 이어 H₂플라즈마 처리를 실시하였다. 이것은 Fig. 8(b)으로부터 알 수 있듯이 산소방전 후에 벽과 홀더에 남아있는 산소성분을

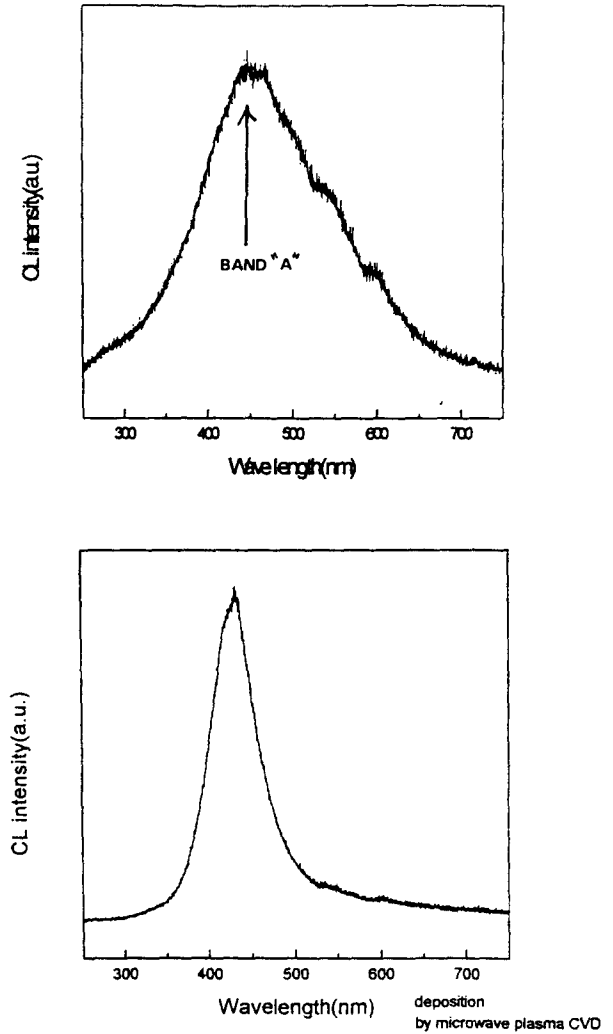


Fig. 6. Evaluation of diamond film quality by cathodoluminescence for (a) ECR plasma CVD and (b) microwave plasma CVD

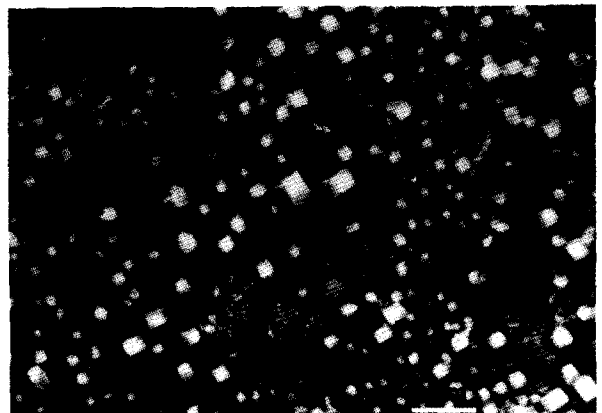


Fig. 7. SEM micrographs of diamond epitaxial growth 제거하기 위해서이다.

4. 결 론

지금까지의 실험결과로부터 얻은 결론은 다음과 같이 요약할 수 있다.

Table 2. Bias treatment conditions for diamond nucleation (Growth conditions were fixed constant.)

gas	CH ₃ OH/He
pressure(Pa)	10
substrate temperature(°C)	600
bias voltage(V)	+30
microwave power(kW)	3
biasing time(min)	40
gas flow ratio(%)	15/85
total gas flow(sccm)	100

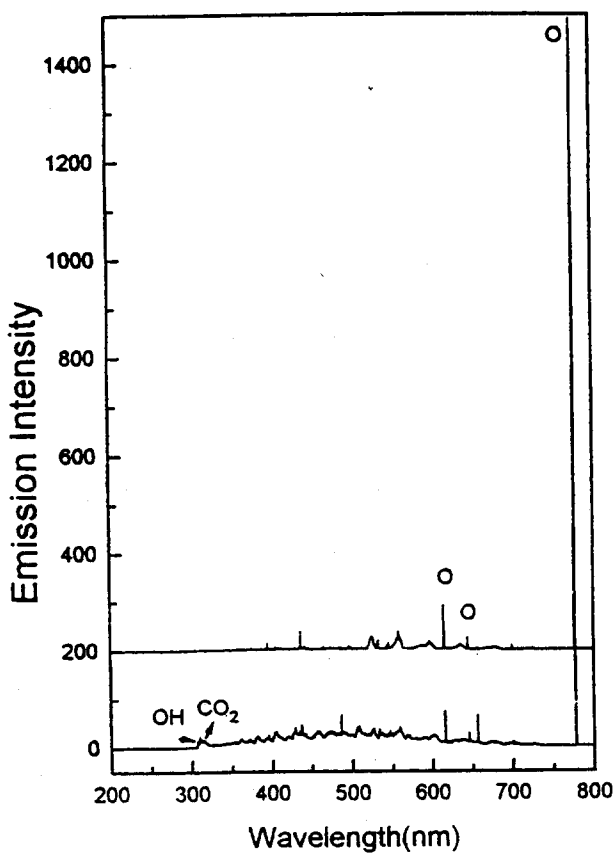
1) ECR 플라즈마 CVD법에 의하여 단결정 Si기판위에 다이아몬드 박막을 증착하였다. 공정조건은 핵생성(바이어스 처리)단계와 성장단계로 나누어 2단계로 나누어 성장단계에서는 일정하게 고정하고, 핵생성 단계에서의 공정시간과 기판온도가 다이아몬드 핵생성밀도에 미치는 효과등에 관하여 조사하였다. 기판온도 600°C, 압력 10Pa, 마이크로파 전력 3kW, 기판 바이어스 +30V의 조건으로 바이어스 처리할 때, 핵생성에 대한 잠복기간은 5-6분이며, 핵생성이 완료되기까지의 시간은 약 10분이다. 10분 이후에는

다이아몬드 결정이 아닌 비정질 탄소막이 일단 형성된다. 그러나 성장단계에서 이러한 비정질 탄소막은 에칭되어 제거되고 남아있는 다이아몬드 핵들이 다시 성장하게 된다. 기판온도의 증가는 다이아몬드 막의 결정성을 높이고 핵생성 밀도를 증가시키는 데에 별로 효과가 없다.

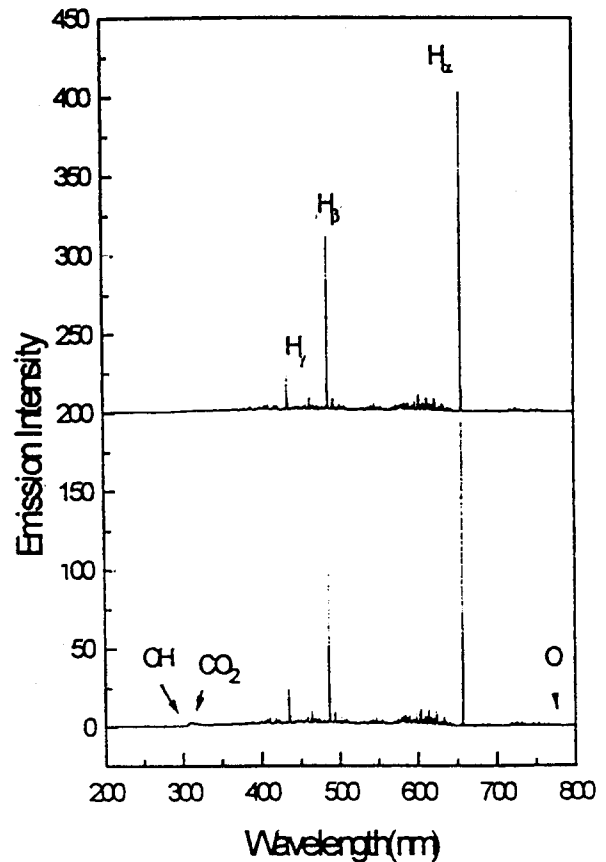
2) 바이어스처리 테크닉을 사용하여 다이아몬드막을 증착하는 것이 바이어스처리 테크닉을 사용하지 않는 것에 비해 다이아몬드 핵생성 밀도면에서 더 유리한 것으로 확인되었다.

3) 총 유량 100sccm의 CH₃OH(15%)/He(85%)계를 사용하여 가스압력 10Pa, 바이어스 전압 +30V, 마이크로파 전력 3kW, 온도 600°C의 조건에서 40분간 바이어스 처리한 다음, 다이아몬드막을 성장시켰을 때 일시적이고 국부적이긴 하지만, 완벽한 다이아몬드막이 에피택셜 성장하였음을 SEM으로 확인하였다. 이것은 막증착공정 조건을 잘 선택하면 Si기판상에서도 다이아몬드 에피택시가 가능함을 보여주는 것이다.

4) 라만분광 분석과 cathodoluminescence 분석에 의하여 ECR 플라즈마 CVD법으로 5시간동안 성장시킨 다이아몬드막의 성분을 조사한 결과 흑연상 탄소, 비정질 탄소등 비다이아몬드 성분이 많이 혼합되어 있는 것으로 밝혀졌다.



O₂ Plasam



H₂ Plasma

Fig. 8. Emission spectra for the plasma CVD chamber with (a) the oxygen plasma treatment and (b) the hydrogen plasma treatment

5) 산소방전과 수소방전을 연속적으로 실시함으로써 다이아몬드의 결정질과 막밀도에 나쁜 영향을 미치는 챔버벽의 탄소오염을 효과적으로 제거할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1995년 인하대학교의 교내 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. M. Yoshikawa et al., Appl. Phys. Lett. **57**, 428 (1990).
2. A. Argoitia, J.C. Angus, L. Wang, X.I. Ning, and P. Pirouz, "Diamond grown on single-crystal beryllium oxide", J. Appl. Phys. **73** (9), 4305 (1993).
3. S. Ojika et al., Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L1681(1993).
4. 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.
5. Wei Liu, Denise A. Tucker, Peichun Yang, and Jeffery T. Glass, J. Appl. Phys. **78**, 1291(1995).
6. 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** (18), 1916 (1990).
7. B.R. Stoner and J.T. Glass, Appl. Phys. Lett. **60**, 698 (1992).
8. P.N. Barns and R.L.C. Wu, "Nucleation enhancement of diamond with amorphous films", Appl. Phys. Lett. **62** (1), 37 (1993).
9. X. Jiang and C.P. Klages, Diamond Relat. Mater. **2**, 1112 (1993).
10. Yugo, T. Kanai, T. Kimura, and T. Muto, Appl. Phys. Lett. **58**, 1036 (1991).
11. M. Kamo, U. Sato, S. Matsumoto, and N. Setaka, J. Crystal Growth **62**, 642(1983).
12. Y. Saito, S. Matsuda, and S. Nogita, J. Mater. Sci. Lett. **5**, 565 (1986).
13. Y. Sato, and M. Kamo, in "The Properties of Natural and Synthetic Diamond, edited by J. E. Field," Academic, Orlando, FL. Chapter **11** (1992).
14. S.J. Harris, App. Phys. Lett. **56**, 2298 (1990).
15. E. Kondoh, T. Ohta, T. Mitomo and K. Ohtsuka, J. Appl. Phys. **72**, 705 (1992).
16. H. Kawarada, K.S. Mar, and A. Hiraki, Jpn J. App. Phys. **26**, L1032 (1987).
17. A. Hiraki, H. Kawarada, J. Wei, and J. Suzuki, Surf. Coatings Technol., 43/44, 10 (1990).
18. S. Jin and T. D. Moustakas, Mat. Res. Soc. Proc. **280** (1993).
19. S. Jin and T.D. Moustakas, Diamond and Related Materials, **2**, 1355 (1993).
20. 전형민, 이종무, 한국재료학회, **6**, 1113(1996)