

Parametric study of diamond/Ti thin film deposition in microwave plasma CVD

Hyun Cho[†] and Jin Kon Kim

Department of Materials Engineering, Miryang National University, Kyungnam 627-702, Korea

(Received January 4, 2005)

(Accepted January 22, 2005)

Abstract Effects of CH₄/H₂ flow rate ratio, chuck bias and microwave power on the structural properties and particle densities of diamond thin films deposited on Ti substrates in microwave plasma CVD were examined. High quality diamond thin films were deposited on Ti substrates in 2~3 CH₄ Vol.% conditions due to the preferential formation of sp³-bonds and selective removal of sp²-bonds in the CH₄/H₂ mixtures, and the mechanism for the formation of diamond particles on Ti was analysed. Diamond particle density increased with increasing negative chuck bias to Ti substrate due to bias-enhanced nucleation of diamond and the threshold voltage was found at ~-50 V. With increasing microwave power the evolution from micro-crystalline graphite layer to diamond layer was observed.

Key words Diamond/Ti thin film, Microwave plasma CVD, CH₄/H₂ flow rate ratio, Negative chuck bias, Microwave power, sp³/sp²-bonded carbon neutral ratio, Micro-crystalline graphite

공정변수에 따른 microwave plasma CVD 다이아몬드/Ti 박막 증착 양상 조사

조현[†], 김진곤

밀양대학교 신소재공학부, 경남, 627-702

(2005년 1월 4일 접수)

(2005년 1월 22일 심사완료)

요약 Microwave plasma CVD 다이아몬드/Ti 박막 성장 시 CH₄/H₂ 가스의 유량비율, chuck bias, microwave power 등이 다이아몬드 박막의 구조적 특성과 입자밀도에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 2~3 CH₄ Vol.% 조건일 때 sp³-결합성의 탄소 neutral 들이 우선적으로 형성되고 sp²-결합성의 탄소 neutral 들이 선택적으로 제거됨에 따라 양질의 다이아몬드 박막을 얻을 수 있었으며, 다이아몬드 입자 증착 기구를 해석하였다. Ti 기판에 걸어진 negative chuck bias가 증가함에 따라 다이아몬드 핵생성이 증진되어 다이아몬드 입자 밀도가 증가하였고, 임계 전압은 약 -50 V 임을 확인하였다. 또한, microwave power가 증가함에 따라 미세결정질(micro-crystalline) graphite 층 생성이 제어되고 다이아몬드 층이 형성됨을 확인하였다.

1. 서론

다이아몬드 박막은 탁월한 경도, 낮은 마모계수, 화학적 안정성, 높은 열전도도 및 광학적 투명성 등 다른 재료들에 비해 매우 우수한 물리적 특성을 가져 다양한 분야에서 널리 응용되고 있다[1]. 저압조건 하에서 다이아몬드 박막을 증착할 수 있는 공법으로는 hot-filament deposition, plasma-jet deposition, combustion flame deposition, microwave plasma deposition 등 다양한 공

법이 있으나 저렴한 제조비용으로 양질의 diamond 박막을 높은 속도로 증착할 수 있는 장점을 지닌 microwave plasma CVD(chemical vapor deposition) 법이 현재 널리 이용되고 있다[2, 3].

높은 강도와 생체친화성 등 고유한 특성들을 가지는 순수 Ti 또는 다양한 Ti 합금재료들은 항공산업, 생물의학, 화학 분야에서 광범위하게 응용되고 있으나 내마모성과 내식성이 상대적으로 취약한 단점을 지니 표면에 다이아몬드 박막을 증착하는 것이 이를 개선할 수 있는 해결책으로 대두되었다[4, 5].

본 연구에서는 CH₄/H₂ gas 혼합물을 출발 물질로 사용하여 microwave plasma CVD법으로 다이아몬드 박막을 Ti 기판위에 공정변수를 변화시키면서 증착하였다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-55-350-5456

Fax: +82-55-350-5459

E-mail: hcho@mnu.ac.kr

다양한 조건 하에서 증착된 다이아몬드/Ti 박막의 증착 양상을 분석함으로써 CH_4 gas의 유량비율, negative chuck bias, microwave power 등의 공정변수가 증착된 다이아몬드 박막의 구조적 특성 및 입자밀도에 미치는 영향과 양질의 다이아몬드 박막 증착이 가능한 공정 조건을 조사하였다.

2. 실험과정

본 연구에서는 microwave source(2.45 GHz, ASTeX Inc.)를 장착한 microwave plasma CVD 장치를 이용하여 다이아몬드 박막을 증착하였다[6]. 크기 $10 \times 10 \text{ mm}^2$, 두께 2 mm의 Ti plate를 에탄올과 증류수를 이용하여 초음파 세척하여 다이아몬드 박막 증착을 위한 기판으로 사용하였으며 별도의 표면 전처리는 하지 않았다. CH_4/H_2 gas 혼합물을 다이아몬드 박막 성장을 위한 loading gas로 사용하였으며 Ti 기판 온도는 850°C , chamber 내 압력은 60 Torr, 증착시간은 3시간으로 고정하였다. 박막 증착 시 H_2 gas의 유량은 200 sccm(standard cubic centimeters per minute)으로 고정하였고 CH_4 유량비율에 따른 다이아몬드 박막 증착양상을 조사하기 위하여 CH_4 gas 유량비율을 각각 1, 2, 3, 4, 10 Vol.%로 변화시키면서 실험하였다. 다이아몬드 박막 증착 초기 단계에서 다이아몬

드의 핵생성을 촉진하기 위하여 Ti 기판에 10분 동안 각각 0~200 V의 negative bias를 걸어 주었으며 600~1500 W 범위에서 microwave power를 변화시키면서 다이아몬드 박막 증착을 시도하였다. 증착 후 주사전자현미경(SEM), X-선회절분석, Raman spectroscopy 분석을 통하여 증착된 다이아몬드 입자 형상, 입자밀도 및 구조적 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 서로 다른 CH_4/H_2 유량비율 하에서(1, 2, 3, 4, 10 Vol.%, 1500 W microwave power, -200 V bias) Ti 기판위에 증착된 다이아몬드 박막의 표면양상을 보여주는 SEM 분석 결과이다. CH_4 gas의 유량비율이 1~4 Vol.%일 때 다이아몬드 입자가 Ti 기판 상에 증착된 반면에 10 Vol.% 조건 하에서는 다이아몬드 입자가 증착되는 대신에 graphite 입자가 증착되었음을 알 수 있다. 특히, 유량비율이 각각 2, 3 Vol.%일 때 다이아몬드 특유의 facet이 잘 발달된 입자들이 조밀하게 증착되었음을 확인하였다. CH_4/H_2 plasma chemistry가 인가해준 microwave power에 의해 분해(dissociation)될 때 sp^2 -또는 sp^3 -결합성을 갖는 carbon neutral이 형성되지만 양질의 다이아몬드 박막 증착을 위해서는 일정 농도 이상

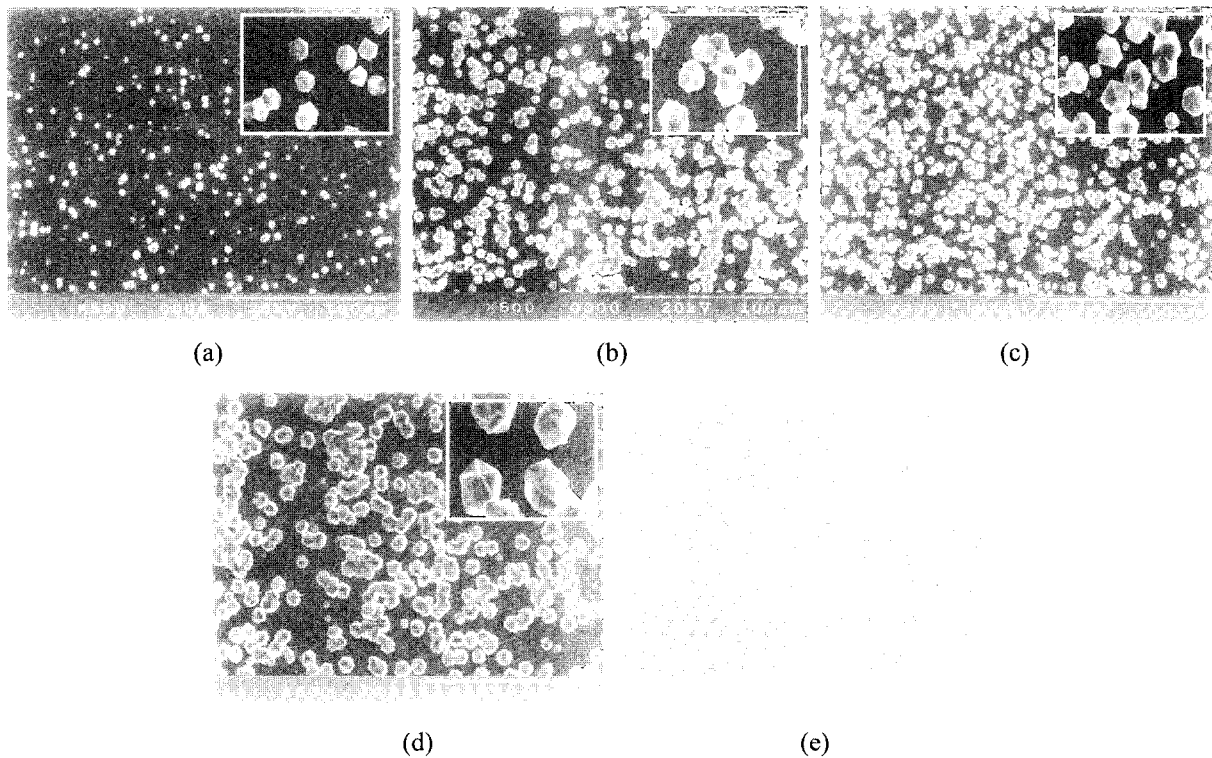


Fig. 1. SEM micrographs of diamond films deposited on Ti substrates with variation of CH_4 Vol.% in the CH_4/H_2 mixtures (1500 W microwave power, -200 V bias, 3 hrs) (a) 1 Vol.% (b) 2 Vol.% (c) 3 Vol.% (d) 4 Vol.% (e) 10 Vol.%.

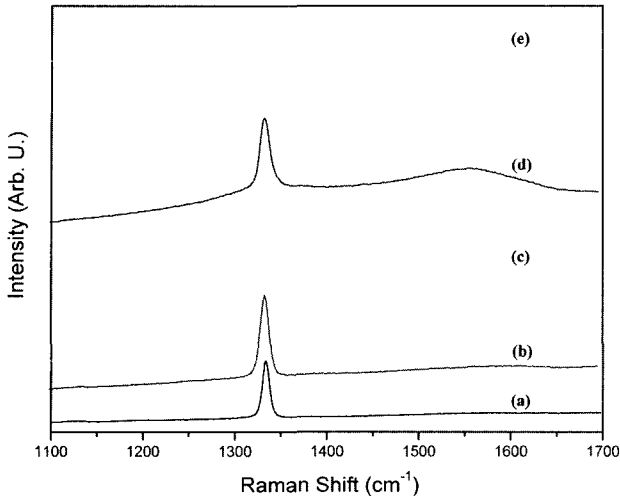


Fig. 2. Raman spectra of diamond films deposited on Ti substrates with variation of CH_4 Vol.% in the CH_4/H_2 mixtures (1500 W microwave power, -200 V bias, 3 hrs) (a) 1 Vol.% (b) 2 Vol.% (c) 3 Vol.% (d) 4 Vol.% (e) 10 Vol.%.

의 sp^3 -결합성을 갖는 탄소 neutral을 확보하는 것이 필수적이다[7]. CH_4 gas의 유량비율이 1~4 Vol.% 조건 하에서는 sp^3 -결합성을 갖는 탄소 neutral 형성이 가능하여 다이아몬드 입자 증착이 일어나지만 일정 비율보다 높은 과량의 CH_4 gas가 공급될 경우 sp^3 -결합성을 갖는 탄소 neutral 형성이 억제되는 동시에 sp^2 -결합성을 갖는 탄소 neutral 형성이 촉진되어 미세결정질(micro-crystalline) graphite 입자가 형성된 것으로 해석된다.

Fig. 1에서 제시한 조건하에서 증착된 박막의 Raman spectroscopy 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. CH_4 gas의 유량비율이 1~4 Vol.%인 경우 1332 cm^{-1} 에서 sharp한 전형적인 다이아몬드 peak가 나타나고 3 Vol.%까지는 유량비율이 증가함에 따라 peak 강도가 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 SEM 분석결과와 일치하는 것으로 CH_4/H_2 plasma chemistry가 인가해준 microwave power에 의해 분해되면서 생성된 sp^3 -결합성 탄소 neutral에 의해 다이아몬드 입자 증착이 일어났음을 알 수 있다. 3 Vol.%를 정점으로 하여 CH_4 gas의 유량비율이 증가함에 따라 다이아몬드 peak의 강도도 감소하는 동시에 1580 cm^{-1} 부근에서 broad한 미세결정질 graphite peak이 나타나기 시작하고 10 Vol.%인 경우에는 1332 cm^{-1} 다이아몬드 peak이 거의 소멸되는 경향성을 볼 수 있다. 이는 4 Vol.% 로부터 CH_4 gas의 유량비율이 증가함에 따라 sp^3 -결합성/ sp^2 -결합성 탄소 neutral 비율이 계속적으로 감소하면서 sp^2 -결합성 탄소 neutral에 의해 미세결정질 graphite 입자 증착이 진행되기 때문으로 사료된다[8-12].

CH_4 gas 유량비율이 1~4 Vol.% 조건 하에서 Ti 기판 위에 증착된 다이아몬드 박막의 X-선회절분석 결과를 Fig.

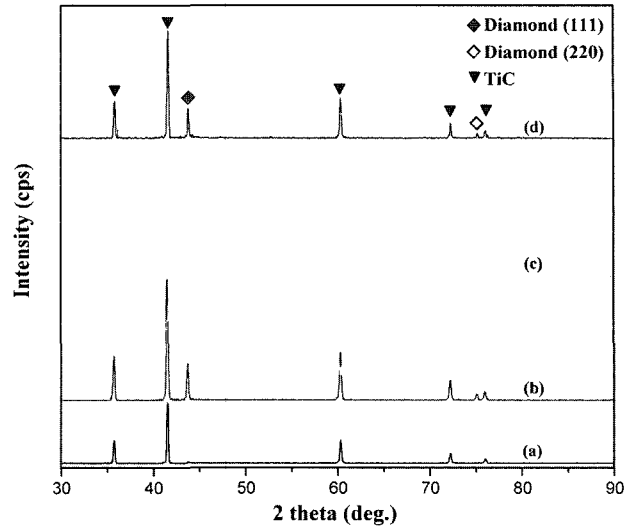


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of diamond films deposited on Ti substrates with variation of CH_4 Vol.% in the CH_4/H_2 mixtures (1500 W microwave power, -200 V bias, 3 hrs) (a) 1 Vol.% (b) 2 Vol.% (c) 3 Vol.% (d) 4 Vol.%.

3에 나타내었다. 증착된 다이아몬드 입자들은 triangular face (111) 또는 rectangular face (220)으로 우선 배향되어 있고, 유량비율이 3 Vol.%일 때 가장 sharp하고 강도가 높은 peak를 가짐을 확인할 수 있었다. 이는 이전의 SEM 및 Raman spectroscopy 분석 결과와 일치한다. 또한, Ti 기판 상에 TiC 층이 형성되어 있음을 알 수 있는데, 이를 통하여 Ti 기판 상에서 다이아몬드 입자가 증착되는 기구 해석이 가능하다고 판단된다. 우선 Ti 기판에서 탄화반응(carbonization)이 진행됨에 따라 TiC 층이 기판 전면에 걸쳐 일차적으로 형성될 것이다. TiC 층 형성은 기판 전면에 걸쳐 일정한 농도로 포화될 때까지 진행이 된다. 이후 TiC 층위로 매우 얇은 cluster 형성이 진행되고 cluster가 전면에 걸쳐 증착이 되면 amorphous carbon층이 TiC층 위에 증착될 것이다. 마지막 단계로 amorphous carbon층에서 다이아몬드 핵형성이 일어나게 되고 다이아몬드 박막이 성장하게 되는 것으로 사료된다[13, 14].

Fig. 4는 다이아몬드 박막 증착 초기 단계에서 다이아몬드 핵형성을 촉진하기 위하여 Ti 기판에 10분 동안 인가해준 negative chuck bias 크기에 따른 증착양상을 보여주는 SEM 분석 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 bias voltage가 증가할수록 다이아몬드 핵형성이 촉진됨에 따라 Ti 기판 위에 증착된 다이아몬드 입자 밀도가 증가하는 경향성을 나타내어 다이아몬드 입자 밀도가 chuck bias에 직접적인 영향을 받음을 알 수 있다. Ti 기판에 negative bias를 가해줌에 따라 기판표면에서 플라즈마로부터 energetic species에 의한 ion bombardment가 활성화되는 동시에 기판 표면으로부터 다이아몬드 입

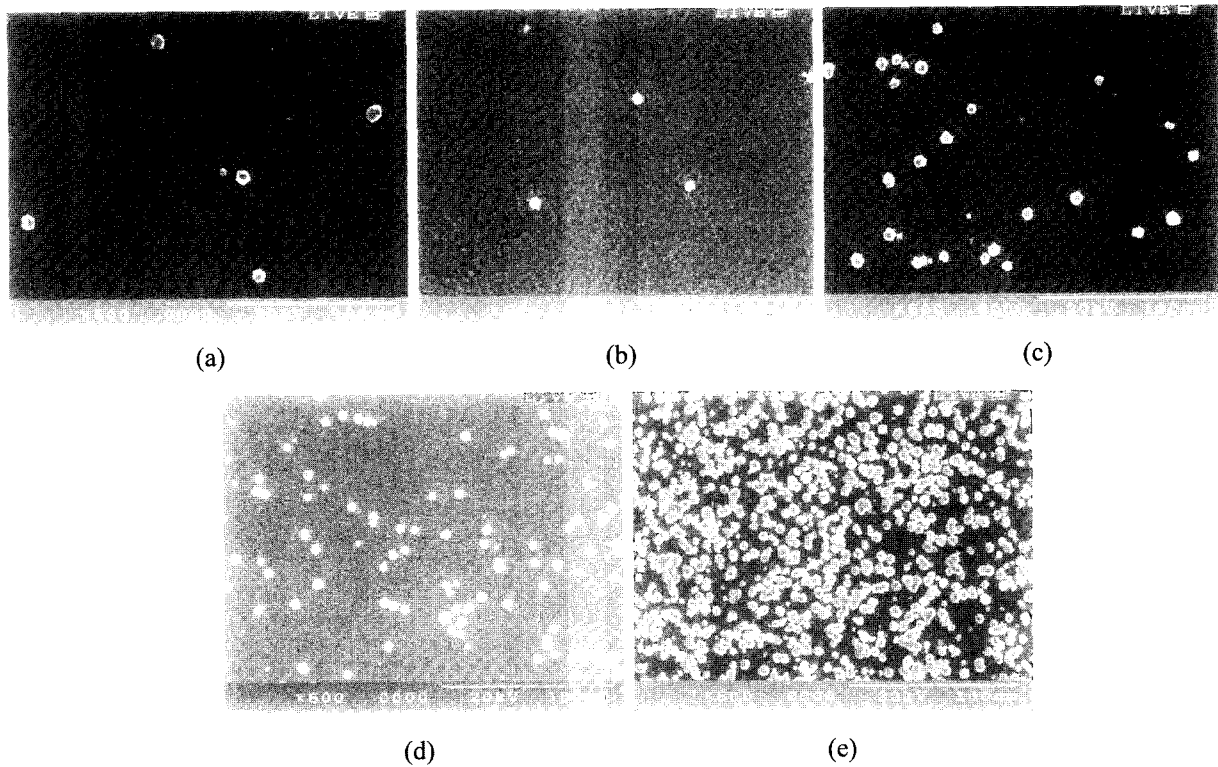


Fig. 4. SEM micrographs of diamond films deposited on Ti substrates at different chuck biases (3 CH₄ Vol.%, 1500 W microwave power, 3 hrs) (a) 0 V (b) -50 V (c) -100 V (d) -150 V (e) -200 V.

자 형성을 방해하는 amorphous carbon의 ion-enhanced removal이 일어나 더 높은 입자 밀도를 가지는 다이아몬드 층 증착을 유도하는 bias enhanced nucleation(BEN) 효과를 확인할 수 있었다[14-16].

서로 다른 negative bias 조건 하에서 증착된 다이아몬드/Ti 박막의 Raman spectroscopy 및 다이아몬드 입자 밀도 분석 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 나타내었다.

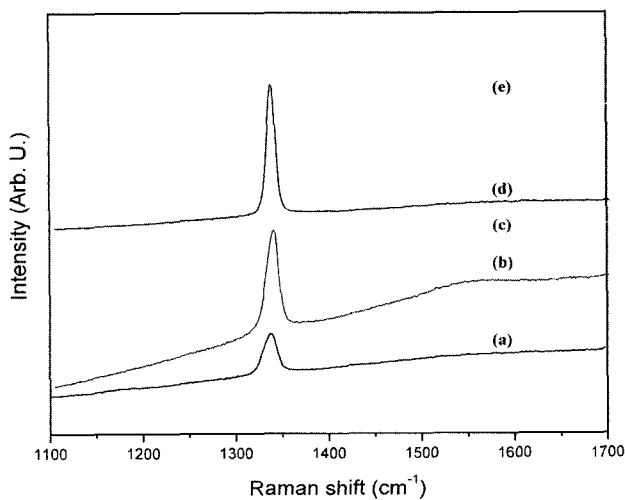


Fig. 5. Raman spectra of diamond films deposited on Ti substrates at different chuck biases (3 CH₄ Vol.%, 1500 W power, 3 hrs) (a) 0 V (b) -50 V (c) -100 V (d) -150 V (e) -200 V.

인가해 준 bias voltage가 증가함에 따라 1332 cm⁻¹에서 나타나는 다이아몬드 peak 강도와 다이아몬드 입자밀도가 증가함을 알 수 있다. 특히 -50 V 이하에서는 다이아몬드 입자밀도가 거의 일정하게 낮은 수준을 유지하다가 bias voltage > -50 V인 영역에서 다이아몬드 입자밀도가 급격히 증가하는 사실로부터 다이아몬드 입자 형성 및 증착이 활발해지는 임계 전압이 -50 V 근처에 존재함을 확인하였다.

Fig. 7은 microwave power를 각각 600, 900, 1200,

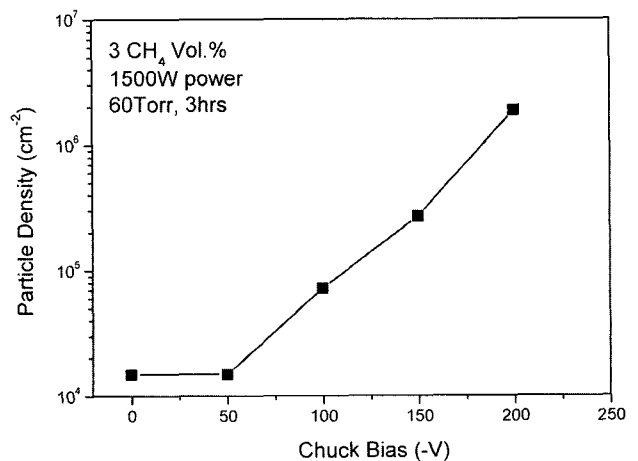


Fig. 6. Diamond particle density as a function of negative chuck bias (3 CH₄ Vol.%, 1500 W microwave power, 3 hrs).

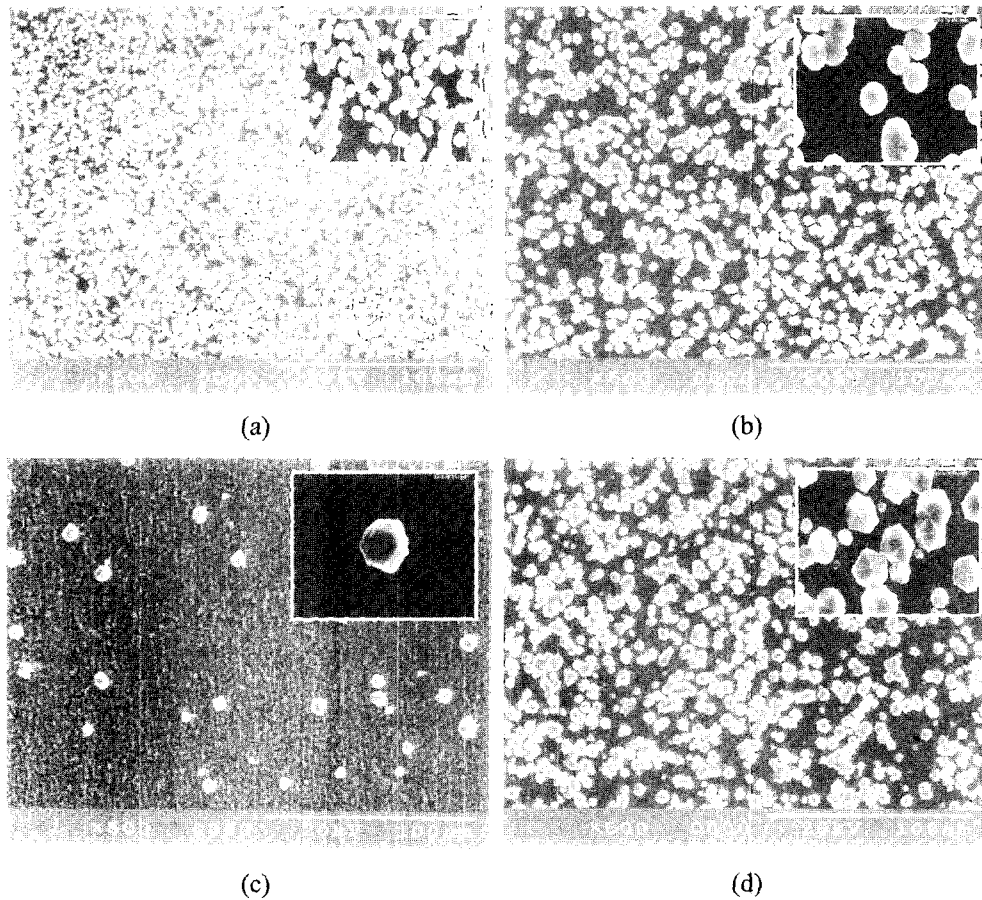


Fig. 7. SEM micrographs of diamond films deposited on Ti substrates at different microwave powers (3 CH₄ Vol.%, -200 V bias, 3 hrs) (a) 600 W (b) 900 W (c) 1200 W (d) 1500 W.

1500 W로 유지하였을 때 Ti 기판에 증착된 박막의 표면 양상을 보여주는 SEM 분석 결과이다. Microwave power 가 각각 600, 900 W일 때는 다이아몬드 입자가 형성되지 않고 미세결정질 graphite 층이 Ti 기판 위에 증착되는 반면에 1200 W 이상의 microwave power를 인가하였을 때 다이아몬드 입자가 형성되고 microwave power가 증가함에 따라 다이아몬드 입자 밀도도 이에 비례하여 증가함을 알 수 있다. 이는 일정 범위 이상의 microwave power를 인가하였을 때 CH₄/H₂ gas 혼합물을 더 효율적으로 분해시켜 plasma내에서 더 높은 밀도를 갖는 ion flux가 형성되고 sp³-결합성 탄소 neutral 생성이 촉진됨으로써 높은 sp³-sp²-결합성 탄소 neutral 비율을 확보하는 것이 가능하기 때문인 것으로 해석된다.

4. 결 론

Microwave plasma CVD법에 의한 다이아몬드/Ti 박막 증착 시 CH₄ gas의 유량비율, negative chuck bias, microwave power 등의 공정변수가 다이아몬드 박막의

표면양상, 구조적 특성 및 입자 밀도에 미치는 영향을 조사하였다. CH₄ gas의 유량비율이 1~4 Vol.%일 때 sp³-결합성 탄소 neutral 공급이 원활하여 다이아몬드 입자가 Ti 기판 상에 증착된 반면에 10 Vol.% 조건 하에서는 sp³-sp²-결합성 탄소 neutral 비율이 감소함에 따라 미세결정질 graphite 입자가 증착되었다. Ti 기판에 가해진 negative chuck bias가 증가할수록 다이아몬드 핵형성이 촉진됨에 따라 diamond 입자 밀도가 증가하는 경향을 나타내어 다이아몬드 입자 밀도가 chuck bias에 직접적인 영향을 받으며 임계 전압이 sp³-50 V 근처에 존재함을 확인하였다. sp³-sp²-결합성 탄소 neutral의 비율은 인가해 준 microwave power의 영향을 받으며 1200 W 이상의 microwave power를 인가하였을 때 다이아몬드 박막 증착이 가능함을 조사하였다.

감사의 글

본 연구는 밀양대학교 교내학술연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] E. Wörner, "Low-pressure synthetic diamond", Eds. B. Dischler and C. Wild (Springer, Berlin, 1998) p.165.
- [2] P.S. Weiser, S. Praver, A. Hoffman, P.J.K. Paterson and R.R. Manory, "Chemically vapor deposited diamond films grown on titanium nitride coated and uncoated iron substrates", *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 2164.
- [3] J.C. Angus, "Diamond and diamond-like films", *Thin Solid Films* 216 (1992) 126.
- [4] T. Grogler, E. Zeiler, A. Franz, O. Plewa, S.M. Rosiwal and R.F. Singer, "Erosion resistance of CVD diamond-coated titanium alloy for aerospace applications", *Surface & Coatings Technol.* 112 (1999) 129.
- [5] G. Heinrich, T. Grogler, S.M. Rosiwal and R.F. Singer, "CVD diamond coated titanium alloys for biomedical and aerospace applications", *Surface & Coatings Technol.* 94-95 (1997) 514.
- [6] J.K. Kim, S.C. Ryu and H. Cho, "Diamond thin film deposition of Ni in microwave plasma CVD", *J. Kor. Crys. Growth* 12 (2002) 311.
- [7] T. Sato, S. Furuno, S. Iguchi and M. Hanaboss, "Diamond-like carbon films prepared by pulsed laser evaporation", *Appl. Phys.* A45 (1988) 355.
- [8] S.D. Wolter, J.T. Glass and B.R. Stoner, "Bias induced diamond nucleation studies on refractory metal substrates", *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 5119.
- [9] L.J. Balk and R. Heiderhoff, "Diamond films handbook", Ed. J. Asmussen and D.K. Reinhard (Marcel Dekker, New York, 2002) p. 29.
- [10] H. Tsai and D.B. Bogy, "Critical review characterization of diamondlike carbon films and their application as overcoats on thin-film media for magnetic recording", *J. Vac. Sci. Technol.* A5 (1987) 3287.
- [11] X.S. Sun, H.K. Woo, I. Bello, C.S. Lee and S.T. Lee, "Mechanistic study of ion-induced diamond nucleation", *Diamond and Related Mater.* 8 (1999) 48.
- [12] B.W. Sheldon, R. Csencsits, J. Rankin, R.E. Boekenhauer and Y. Shigesato, "Bias-enhanced nucleation of diamond during microwave-assisted chemical vapor deposition", *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 5001.
- [13] R.I. Murakami, A. Kikuyama and M. Kondo, "Diamond nucleation by microwave plasma CVD on pure titanium substrates", *Proceeding of 2nd Inter. Conf. on Advanced Mater. Development* 2 (1999) 738.
- [14] T. Tachibana, Y. Yokota, K. Hayashi, K. Miyata, K. Kobashi and Y. Shintani, "Parametric study of bias-enhanced nucleation of diamond on platinum in microwave plasma", *Diamond and Related Mater.* 9 (2000) 251.
- [15] M.N. Gamo, T. Ando, K. Yamamoto, P.A. Dennig and Y. Sato, "Nucleation and growth of oriented diamond on Si(100) by bias-assisted chemical vapor deposition", *J. Mater. Res.* 12 (1997) 1351.
- [16] J. Robertson, J. Gerber, S. Sattel, M. Weiler, K. Jung and H. Ehrhardt, "Mechanism of bias-enhanced nucleation of diamond on Si", *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 3287.