

Diamond 박막 성장에 미치는 Si 표면 영향의 AES에 의한 연구

이철로 · 신용현 · 임재영 · 정광화 · 천병선*

한국표준과학연구원 진공표면분석연구실

*충남대학교 급속응고신소재연구소

(1993년 4월 20일 접수)

A Study on the Effect of Si Surface on Diamond Film Growth by AES

C. R. Lee, Y. H. Shin, J. Y. Leem, K. H. Chung and B. S. Chun*

Korea Research Institute of Standards & Science, Vacuum and Surface Science Lab.

*Chungnam National University, RASOM

(Received April 20, 1993)

요 약 - Si 기판 표면상태 변화와 관련된 핵생성 자유에너지 증가에 따른 다이아몬드 박막성장 거동을 관찰하였다. 표면 연마조건 변화에 따른 3가지 기판(A-Si, B-Si, C-Si) 위에 동일한 성장조건으로 다이아몬드를 성장하였으며, 이때 형상인자와 관련된 자유에너지 관계는 $\Delta G_{A-Si} < \Delta G_{B-Si} < \Delta G_{C-Si}$ 이다. AES, SEM, XRD, RHEED에 의해 각각의 박막 A, B, C를 조사한 결과, 핵생성 자유에너지가 가장 적은 A 박막은 (100) (110) 면이 지배적인 고품위 다이아몬드 박막이다. 자유에너지가 A에 비해 다소 적은 B 박막은 (111) 면이 지배적인 8면체 다이아몬드 박막이고, 자유에너지가 가장 적은 C 박막은 흑연이 많이 함유된 구상의 다이아몬드이다.

Abstract - The effect of nucleation free energy related to Si surface states on diamond film growth behavior has been studied. At first, the three kinds of diamond thin films (A, B, C) were deposited on various Si substrates (A-Si, B-Si, C-Si) whose surfaces were polished with 1 μm diamond paste, 6 μm Al_2O_3 powder and 12 μm Al_2O_3 powder respectively. And then, relative nucleation free energy calculated is $\Delta G_{A-Si} < \Delta G_{B-Si} < \Delta G_{C-Si}$. Although there are some difference in grain size, shape and nucleation site, the thin films on A-Si and B-Si were diamond including a small amount of DLC which was confirmed by AES, SEM, XRD and RHEED. Namely, the diamonds of films (B) were not nucleated in scratches but in dents and larger in grain size compare with the film (C) of which diamond were nucleated not only scratches but also dents. And, the sphere diamond which is not general shape was grown on C-Si. After all, the sphere was turned out to be the diamond including much graphite as a result of the AES in situ depth profiling. Consequently, the diamond shape and quality grown on Si were changed from the crystal which the (100) and (110) planes were predominant to the crystal in which (111) plane was predominant, and next to sphere shape diamond including much graphite according as the nucleation free energy increases.

1. 서 론

다이아몬드는 전기적, 광학적, 기계적 성질이 특출

하여 이러한 성질을 조합하면 고속 전자소자, 마이크로파 출력소자, RF 전자소자, 전자소자의 열 발산재, 내마모 절삭 공구, 우주나 원자로 같은 열악한 환경

하에서의 전자소자, 전자광학적 소자 등에 응용될 수 있다. 이러한 다이아몬드를 박막의 형태로 제조하기 위하여 열 CVD, 플라즈마 CVD, 이온빔 기술 등[1-7] 여러가지 방법이 연구되어 왔다. 이처럼 여러가지 우수한 성질의 다이아몬드 박막을 전자적 소자에 응용하기 위해서는 해결하여야 할 난제도 있다. 그 중의 하나가 다이아몬드 단결정 기판을 사용하여야만 동종에피탁시(Homoepitaxy) 성장이 가능하고 그렇지 않으면 표면이 거친 다결정 박막이 성장되기 때문에 전자소자 응용을 위한 크기의 박막 성장이 어렵다는 점이다[8-10]. 결국, Si 기판과 일치(Monolithic)한 디바이스 조합이 곤란하다. 그리하여, porous Si 등 [11] 기판 표면 상태 변화, 다이아몬드와 격자불일치도가 다소 적은 SiC 기판 이용 및 Si/SiC/Diamond의 중간층(Intermediate layer) 조작 등에 의하여 이종에피탁시(Heteroepitaxy) 성장을 위한 노력이 진행되고 있다[12]. 이와 더불어 다이아몬드 생성 및 성장에 대한 연구도 활발하게 계속되고 있다. 성장 및 성장에 관한 연구의 접근은 Si와의 큰 격자불일치도 때문에 heteroepitaxy 성장이 어렵다는 점과, 거울면같이 연마된 Si 표면 위에서 다이아몬드의 생성이 어렵다는 점 등을 고려하면 원자적 차원에서의 접근보다는 모세관(Capillary) 이론, 즉 불균일 핵생성 자유에너지를 적용하여 접근하는 것이 다소 용이 하리라 사료된다. 결국, 불균일 핵생성 자유에너지 향에서 기판표면 거칠기 및 스크레치 형상에 관련되는 형상인자(Shape factor)를 고려하는 것이다.

그리하여, 본 연구에서는 3가지 종류의 다른 연마재로 Si 표면을 연마함으로써 3종류의 각기 다른 표면상태로 만든 후 동일 성장조건 하에서 성장된 3종류의 박막층을 주사형 전자현미경(SEM), X-선 회절, 반사고에너지전자회절(RHEED), 오져전자분석(AES) 등을 이용하여 박막표면 및 단면, 결정구조, 전자 kinetic 에너지 등을 비교 조사함으로써 기판 표면 상태와 성장되는 박막과의 관계를 조사하였다. 특히, 본 연구에서는 3종류의 표면상태변화에 따라 각기 다른 형태로 성장된 박막층에 대하여 이온 에칭과 더불어 AES를 실시하였다. 3종류의 박막층의 여러가지 KLL Auger 전자 천이 변화에 따른 전자의 kinetic 에너지 변화를 천연다이아몬드, 흑연 등과 비교분석하여 각각의 탄소 동소체를 규명함으로써 그 실체를 알고자 하였다.

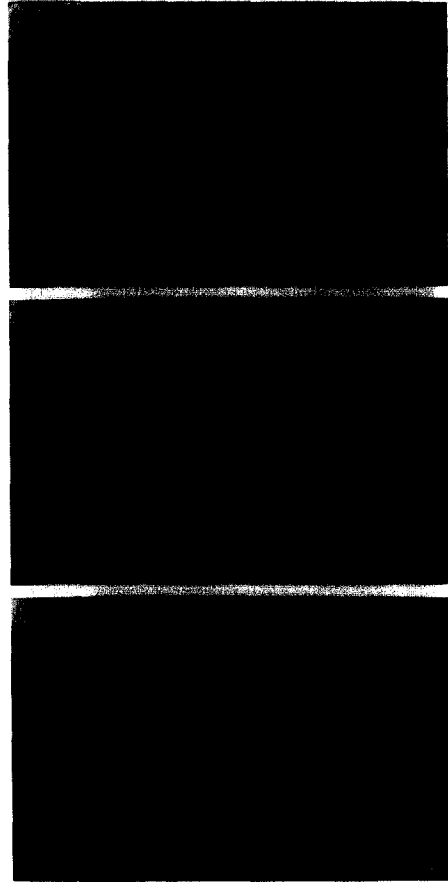


Fig. 1. Surface morphologies of Si substrates after polishing (A-Si; Polishing against 1 μm diamond paste, B-Si; Polishing against 6 μm Al_2O_3 powder, C-Si; Polishing against 12 μm Al_2O_3 powder).

2. 실험 방법

2.1. Si 기판 연마 및 연마 후 표면

Si(100) 웨이퍼(4 inch) 3장을 1 μm 다이아몬드 페이스트, 6 μm Al_2O_3 분말 연마제 및 12 μm Al_2O_3 분말 연마제를 이용하여 연마한 후, 각 웨이퍼에서 EACVD (Electron Assisted Chemical Decomposition) 시스템의 기판 홀더에 장입할 크기의 기판을 채취하였다. 각각의 웨이퍼 연마시에는 가해지는 하중, 방법, 시간 등의 연마조건을 동일하게 하였다. 채취한 기판은 아세톤을 용매로 20분씩 3회 반복하여 초음파 세척을 실시하였으며 HF 10% 용액으로 화학적 에칭을 실

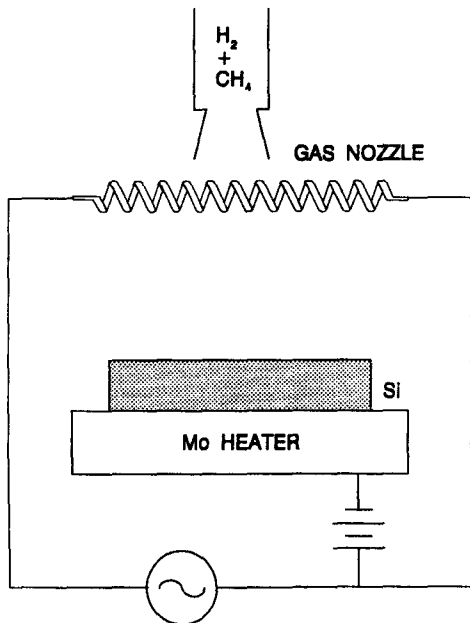
Table 1. Three kinds of polishing powder and surface states after polishing

	Polishing Powder	Scratch	Dent
A-Si	1 μm Diamond Paste	Deep L=0.2~0.8 μm W=0.1~0.3 μm	Deep D=1 μm
B-Si	6 μm , Al ₂ O ₃	Shallow L=0.3~1 μm W=0.3~0.5 μm	Deep D=1.3 μm
C-Si	12 μm , Al ₂ O ₃	Not Detectable	Shallow D=2.5 μm

약 0.1~0.3 μm 의 예리하고 가늘며 깊고 작은 스크레치가 산재하고, 군데군데에는 지름이 약 1 μm 의 가장자리가 예리한 덴트(dent)가 존재한다. (B-Si)에서는 길이가 약 0.3~1 μm , 폭이 약 0.3~0.5 μm 의 응착마모 흔적과 같은 구름모양의 완만하며 얇고 굴곡진 스크레치가 산재하고, 군데군데에는 지름이 약 1.3 μm 의 덴트가 존재한다. (C-Si)에서는 스크레치는 거의 발견될 수 없으며, 군데군데에 지름이 약 2.5 μm 의 가장자리가 무디고 깊이는 (A-Si)이나 (B-Si)보다는 얇은 덴트가 존재한다.

2.2. 다이아몬드 박막의 성장

Fig. 2는 다이아몬드 박막을 성장하기 위한 EACVD 시스템의 반응부를 나타낸다. 전체적인 시스템은 외경이 6인치, 두께가 3mm의 스테인레스 강관으로 만들어진 반응조는 냉각을 위하여 주위에 구리관(1/4 inch)을 브레이징 하였으며 구조는 다음과 같다. 성장 전 최저 도달압력(Ultimate pressure)을 위한 로터리 펌프, 각 반응 가스의 유량제어를 위한 유량제어 조절기(MFC), 발열을 위한 코일형 텅스텐 필라멘트(직경 7mm, 굵기 0.45mm, 8turn), 필라멘트 온도 측정 및 내부 반응거동의 관찰을 위한 투시창(2.75 inch), 최저 도달압력의 측정을 위한 열전대형 진공계이지(TC gauge), 반응 압력의 측정을 위한 격막형 압력계이지(CDG), Si 기판의 온도제어를 위한 온도 제어기, 기관 장착을 위한 홀더, 기관에 인가전압 및 열을 가하기 위한 몰리브덴 판 등이다. 이 시스템을 이용한 성장 과정은 다음과 같다. 로터리 펌프에 의한 반응조의 최저도달압력을 열전대형 진공 계이지로 확인한 다음 우선 운반가스인 수소 가스를 충분히 주입 및 배기시킴으로써 반응조내에 잔류할 수 있는 CO₂, N₂, O₂ 가스 등을 제거한다. CDG 및 압력제어 밸브를 이용하여 원하는 반응 압력을 제어하고 필라멘트 온도를 원하는 온도로 유지시킨다. 기관온도가 원하는 온도보다 높으면 홀더의 냉각수 유량을 이용하고, 낮으면 히터를 이용하여 제어한다. CH₄ 유량 이외에 다른 모든 조건이 안정되면 CH₄ MFC를 이용하여 원하는 CH₄ 유량을 반응조내에 유입시킨다. 메탄과 수소의 혼합 가스는 필라멘트에 의해 열분해되고 또한 전자 충격에 의하여 분해되는데 이때 수소분자는 원자수소 상태로 분해되고 이 원자 수소에 의해서 탄소는 sp², sp³ 등의 결합을 하게 된다. Si 기판의 온

**Fig. 2.** Scheme of reaction part of EACVD system.

시한 후 탈이온화 시킨 물로써 세척한 다음, 고순도 질소가스로써 수분제거 및 건조 후에 성장 시스템의 기관 홀더에 장입하였다. Fig. 1의 A, B, C와 Table 1은 각 기관을 3종류의 연마제, 즉 1 μm 다이아몬드 페이스트, 6 μm Al₂O₃ 분말 연마제 및 12 μm Al₂O₃ 분말 연마제로 연마하고 세척한 후 EACVD 시스템의 기관홀더에 장입 직전 Si 기판표면(이하 A-Si, B-Si, C-Si 이라함)의 주사형전자현미경 사진과 각 표면에 발생된 스크레치(scratch) 및 덴트(dent)의 형상을 나타낸다. (A-Si)에서 보면, 길이가 약 0.2~0.8 μm , 폭이

Table 2. Growth condition on three kinds of Si-substrate

Filament temperature (°C)	2000
Substrate temperature (°C)	850
Pressure (torr)	70
Growth time (hr)	6
Substrate material	n-Si (100)
Distance (Nozzle-SUB.)(mm)	30
Filament bias (V)	-30
Substrate bias (V)	60
Substrate surfaces	A-Si, B-Si, C-Si
CH ₄ in 100 SCCM H ₂ (SCCN)	1.0

도는 K형 열전대를 이용하여 홀더 부분에서 측정했는데, 기판 표면에서 필라멘트의 복사열, 전자 충격 등이 존재하므로 실제 기판의 온도는 열전대의 지시값보다 약 60°C 높다. Table 2는 Fig. 1의 (A-Si), (B-Si), (C-Si) 각각의 기판에 대하여 동일하게 성장시킬 때의 조건을 나타낸다. 필라멘트 온도, 기판온도, 반응압력, 성장시간, 기판과 노즐과의 거리, 필라멘트 바이어스, 기판 바이어스, H₂ 100SCCM 중의 CH₄ 유량 등은 각각 2000°C, 850°C, 70 torr, 6시간, 30 mm, -30 V, 70 V, 1.0SCCM 등이다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 자유에너지 및 Surface Morphology

Fig. 3은 똑같은 성장조건 하에서 (A-Si), (B-Si), (C-Si) 각각의 기판 위에 박막을 성장한 후 주사형전자현미경에 의하여 표면을 관찰한 것이다. 사진에서 (A)는 (A-Si) 기판을 이용하여 성장한 박막의 표면이고 (A*)은 (A)의 단면이며, (B)는 (B-Si) 기판, (C)는 (C-Si) 기판을 이용하여 성장한 것의 표면을 나타낸다. (A)는 많은 곳에서 핵생성이 발생하여 성장한 것을 알 수 있으며 결정립 크기는 약 2~3 μm, 성장 두께는 약 3.5 μm이다. 결정면들은 주로 (100), (110)들이 지배적이다. (B)는 다이아몬드 결정이 군데군데 생성 및 성장되었는데 크기가 약 7 μm 정도로 (A)에 비하여 매우 크고 형태는 주로 (111) 면들이 지배적이며 8면체적 형태를 하고 있다. 또 (111) 면을 쌍정면으로 한 다중쌍정결정도 발견되었으며 결정성장이 안된 기판의 다른 부분은 정확히는 알 수 없으나 8면체적 다이아몬드 결정의 크기에 비하여 극히 얇은 층으로



Fig. 3. Surface morphologies of the films grown on the three kinds of Si substrates (A; Grown on A-Si, A*=Cross-sectional of A, B; Grown on B-Si, C; Grown on C-Si).

성장되어져 있다. 성장 후 다이아몬드 결정들의 분포도는 성장전 기판위의 덴트 분포도와 거의 같다. (C)는 크기가 약 10 μm 정도인 구상 석출물이 군데군데 생성되었는데, 일견해서 다이아몬드라고 하는 연구자도 있다[13, 14]. 그리하여 본 연구에서는 이 (C) 구상 석출물에 대하여 AES의 KLL Auger 전자현미경에서 전자의 kinetic 에너지를 구함으로써 이것이 다이아몬드인지, 흑연인지를 확인하고자 하였다. (C)에서도 성장 후 구상 석출물의 분포도는 성장하기전 기판위의 덴트의 분포도와 거의 비슷하며 그 밖의 Si

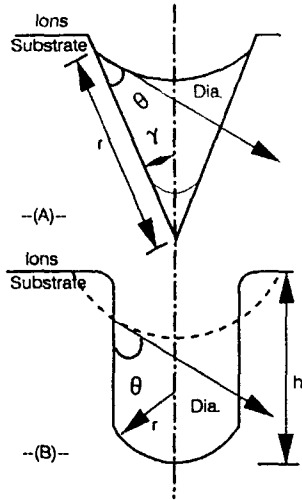


Fig. 4. Nucleation on a conical scratch and a cylindrical dent.

기관위는 (B)의 경우와 유사하다.

성장결과를 기관상태와 비교하기 전에 우선, 성장전 Si 기관위에 형성된 작은 스크레치나 조금 큰 덴트의 형상인자(자유에너지의 형상인자)를 다이아몬드 핵생성에 요구되는 자유에너지와의 관계는 다음과 같다. 실제로, 연마 후 Si 기관위의 작은 스크레치나 조금 큰 덴트는 크기 및 형상에 있어서 다소 차이는 있으나 스크레치는 단면이 원추형(conical)이고 덴트는 원통형(cylindrical)이라고 할 수 있다. 이때 기관위의 원추형 스크레치와 원통형 덴트에서의 핵생성은 각각 Fig. 4의 (A) 및 (B)와 같다고 할 수 있다. 단면이 원추형과 비슷한 작은 스크레치의 경우(Fig. 4(A)), 이온화된 탄화물이 다이아몬드로의 핵생성에 따른 변화가 발생한다고 하면 핵생성 자유에너지(ΔG)는 다음과 같다[15, 16].

$$\Delta G_{\text{scratch}} = \pi r^3 (f_{\text{dia}} - f_{\text{ion}}) \psi / v_{\text{dia-ion}} [2\mu - \sin\gamma \cos\theta] \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{여기서, } \psi = & [\sin 2\gamma \psi \cos \gamma / 3 - 2 \sin 3\gamma / 3 \cos 3(\gamma + \theta) \\ & + \sin 3\gamma \tan(\gamma + \theta) / \cos 2(\gamma + \theta) \\ & - \sin 3\gamma \tan 3(\gamma + \theta) / 3] \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \mu = & \sin 2\gamma \cos 2(\gamma + \theta) \\ & - \sin 2\gamma \tan(\gamma + \theta) / \cos(\gamma + \theta) \end{aligned} \quad (3)$$

r = 핵의 직경, f = 원자당 자유에너지, v = 원자당 체적, $\sigma_{\text{dia-ion}}$ = 계면에너지이다.

또 원추형(cylindrical) 덴트에서 이온화된 탄화물이 다이아몬드로의 핵생성에 따른 변화가 발생한다고 하면(Fig. 4(B)) 이때의 핵생성 자유에너지는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{dent}} = & \pi r h (f_{\text{dia}} - f_{\text{ion}}) / v_{\text{dia}} \\ & + 2\pi r \sigma_{\text{dia-ion}} [r(1 - \cos\theta) / \sin 2\theta - h \cos\theta] \end{aligned} \quad (4)$$

여기서, h = 덴트의 높이, r = 핵의 직경이다.

본 연구에서 기관상태 이외에는 동일한 성장조건이기 때문에 온도, 핵의 직경, 원자당 체적, 원자당 자유에너지, 계면에너지 등은 일정하다. 그리하여, 핵생성 장소의 형상인자만을 고려하여 상대적인 자유에너지 값을 구하고자 하였다. 즉, 위의 (1)~(4)까지의 식에 Table 1의 값을 대입하여 (A)~(C) 각 박막의 핵생성 장소인 (A-Si) 스크레치, (B-Si) 덴트 및 (C-Si) 덴트에 대한 상대적인 핵생성 자유에너지 크기를 구하였다. 각 기관의 dent에 대한 ΔG 의 상대적인 값을 구하기 위해 $f_{\text{dia}} - f_{\text{ion}} / V_{\text{ion}}$ 과 $\sigma_{\text{dia-ion}}$ 을 일정상수 K 라고 하면 식 (4)는 다음과 같다.

$$\Delta G_{\text{dent}} = K\pi r h + 2K\pi h [r(1 - \cos\theta) / \sin 2\theta - h \cos\theta] \quad (5)$$

식 (5)에 Table 1의 r , h , θ 값, 즉 A-Si의 $r_1 = 0.5 \mu\text{m}$, $h_1 = 0.5 \mu\text{m}$, $\theta_1 = 45^\circ$, B-Si의 $r_2 = 0.65 \mu\text{m}$, $h_2 = 0.5 \mu\text{m}$, $\theta_2 = 55^\circ$, C-Si의 $r_3 = 1.25 \mu\text{m}$, $h_3 = 0.2 \mu\text{m}$, $\theta_3 = 70^\circ$ 을 대입하면 다음과 같다.

$$\Delta G_{(\text{A-Si})\text{dent}} = 0.13475 K$$

$$\Delta G_{(\text{B-Si})\text{dent}} = 1.05440 K$$

$$\Delta G_{(\text{C-Si})\text{dent}} = 10.2977 K$$

그러므로, 이들의 관계는 다음과 같다.

$$\Delta G_{(\text{A-Si})\text{scratch}} < \Delta G_{(\text{B-Si})\text{dent}} < \Delta G_{(\text{C-Si})\text{dent}} \quad (6)$$

식 (6)의 관계, 3종류의 기관 표면 상태(Fig. 1) 및 성장 후 3종류의 박막 표면 상태(Fig. 3)를 비교하면 다음과 같다. (A) 박막의 경우에, (A-Si) 기관위에 산재한 스크레치 및 덴트에서는 많은 다이아몬드 핵생성이 되었다는 것을 알 수 있다. 결국, (A-Si) 기관위의 스크레치 및 덴트는 식 (2), (3)의 θ , γ , h , r 에 관련된 ψ , μ 형상인자 값을 매우 낮게 하여 핵생성 자유에너지($\Delta G_{\text{scratch}}$, ΔG_{dent})를 충분히 낮게 하므로써 다이

아몬드의 핵생성이 가능하도록 하였다고 할 수 있다. (B) 박막의 경우에, 성장 후 8면체 다이아몬드 결정의 분포도와 성장전 기관위의 덴트 분포도가 거의 같은 것으로 보아, (B-Si) 기관의 스크래치에 의한 자유에너지의 감소는 다이아몬드 핵생성에 요하는 것보다는 충분하지 못하여 다이아몬드 핵생성이 되지 않았으나, 덴트는 다이아몬드 핵생성에 요하는 정도로 자유에너지를 충분히 낮게 하여, 군데군데의 덴트 자리에서만 다이아몬드가 생성될 수 있었다고 사료된다. (C) 박막의 경우도 성장 후 구상 석출물의 분포도는 덴트의 분포도와 거의 같아서 덴트에서만 구상 석출물의 핵생성이 발생되었고, 이때의 기관 덴트에 의한 자유에너지의 감소는 (A-Si), (B-Si)에 비하여 충분히 적어지지 않아서 완전한 형태의 다이아몬드 결정이 아니고 구상 석출물이 생성되었다고 사료된다. (B), (C)의 경우는 (A)에 비하여 결정립자가 약 4.5배 정도 크다. 이것은 (B), (C)의 경우에 군데군데 존재하는 덴트부분에서만 핵생성되기 때문에, 성장 중 다른 결정과 만나지 않아서 방해받지 않고 홀로 성장되기 때문이라고 사료된다.

3.2. 다이아몬드 박막의 결정특성

성장된 박막을 X-선 회절 및 반사고에너지회절에 의하여 결정학적 구조를 알고자 하였다. Fig. 5는 (A) 박막에 대한 회절상을 나타낸다. X-선 회절상에서는 천연 다이아몬드와 같은 (111), (220), (311)면들의 회절상이 나타난다. 반사고에너지회절상에서도 (111), (220), (311), (400), (331), (422) 면들의 회절상이 나타난다. 이들의 면간거리 역시 천연다이아몬드의 X-선 분말 데이터[13, 17]와 비교하여 거의 같았으며, 이의 결과로 보아 (A) 박막의 경우는 통상의 고품위 다이아몬드라는 것을 알 수 있다.

(B) 및 (C)의 경우에 X-선 회절이나 반사고에너지 회절에 의하여 아무런 정보도 구할 수가 없었다. 그 이유는 Si 기관위에는 8면체 (B) 및 구상 석출물(C)과 기타 극히 얇은 층이 공존하며 X-ray나 전자빔이 오로지 이 8면체 및 입상에만 회절될 정도로 빔크기가 적지 않고 그것이 가능하다고 해도 그 생성물을 찾기가 곤란하다. 다만, 이 생성물만을 따로 채취할 수 있다면 투과전자현미경에 의해 이들 각각의 결정학적 실체를 알 수가 있으나 채취에는 상당한 문제가 수

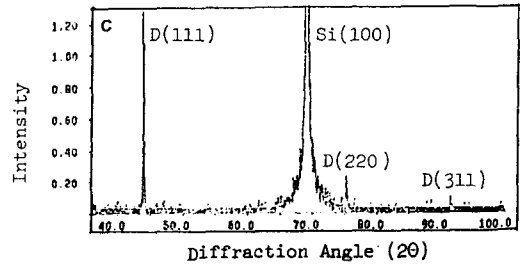


Fig. 5. Diffraction patterns of XRD and RHEED on film (A).

반된다. 그리하여, 본 연구에서는 AES에 의하여 이들 각각의 Auger 전자 kinetic 에너지를 분석하므로써 그 실체를 알고자 하였다.

3.3. 성장층의 AES

전자빔이 고체표면에 조사되면 K, L, M, N 등의 각에 있는 전자들이 천이되는데 KLL 천이, LMM 천이, MNN 천이 등[18, 19]이 있다. 이와 동시에 같은 KLL(LMM, MNN) 전자천이라고 해도 KL_1L_1 , KL_1L_2 , KL_2L_2 , KL_{1L_3} 등 여러가지 전자천이가 발생되며 이때에 나오는 Auger 전자 에너지가 각각 다르다. 마찬가지로, 천연 다이아몬드, 흑연, DLC 등은 2s, 2p에서 전자들의 파동함수가 관련된 전자 결합의 변화 때문에 전자에너지 level이 다르고 Auger 전자 천이가 다르다. 이 때문에 level에 있는 전자들은 valence 전자들이고, 이들 전자들의 에너지 준위와 파동함수는 다이아몬드, 흑연, DLC 등 탄소 원자의 화학적 상태에 매우 민감하며, 이들의 초기 전자의 조사에 따라 전자들의 천이가 틀려지는 것이다. 본 연구에서는 탄소의 모든 KLL 전자천이, 즉 KL_1L_1 , KL_1L_2 , KL_1L_3 , KL_2L_2 , KL_2L_3 , KL_3L_3 등의 9가지 전자천이[20-24]를 3종류의 기관위에서 서로 다른 형태로 성장된 3종류의 박막에 대하여 행한 AES 결과와 비교분석하므로써

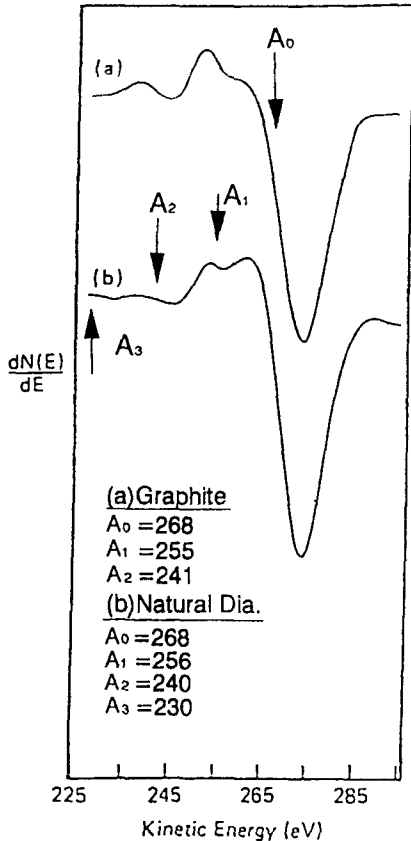


Fig. 6. Auger electron spectra of graphite (a) and natural diamond (b).

3가지 박막층, 특히 (C)의 구상 석출물에 대한 정확한 정보를 알고자 하였다.

Fig. 6은 흑연과 다이아몬드의 대표적인 KLL Auger 전자 천이 및 에너지를 나타낸다[25-29]. 다이아몬드는 A₀(278 eV), A₁(256 eV), A₂(240 eV), A₃(230 eV) 4개의 KLL Auger 전자 천이에 해당하는 peak가 발생되며(이때 에너지의 적분치) A₀ peak의 낮은 에너지 쪽인 shoulder(A₀ shoulder)가 A₁ shoulder보다 높다. 흑연의 경우는 A₀(268 eV), A₁(255 eV), A₂(241 eV) 3가지의 KLL Auger 전자 천이 peak(에너지는 적분치)가 발생되며 A₀ shoulder가 A₁ shoulder보다 낮다. 여기에서 A₀, A₁, A₂는 탄소의 KLL 전자천이 중에서 각각 KL₃L₃, KL₁L₂(KL₁L₃), KL₁L₁에 해당되며 A₃는 다이아몬드에서만 나타나는데 흑연이나 다른 탄소형태의 구별에 있어서 매우 중요하다. Fig. 7은 3종류의 성장된 박막, 즉 (A), (B), (C)에 대하여 표면의 오염

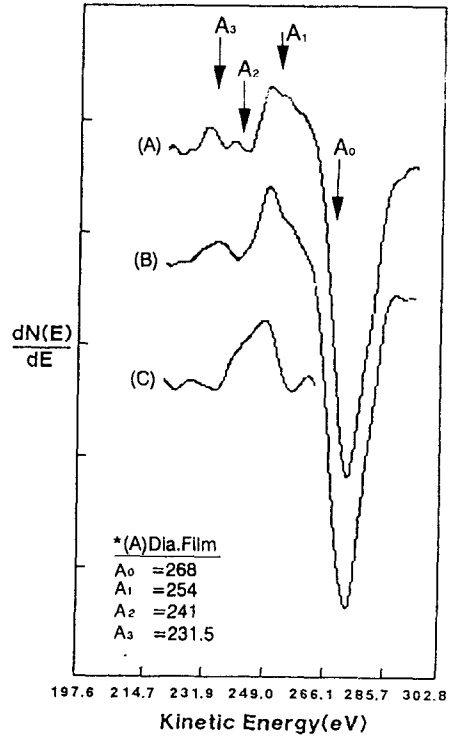


Fig. 7. Auger electron spectra of (A), (B) and (C) film after ion etching for eliminating the surface contamination at t₁ in Fig. 9 (A; A-film, B; B-film, C; C-film).

층을 제거하기 위해 약간의 이온 에칭 후 AES를 실시한 결과이다. (A) 박막의 경우 A₀, A₁, A₂, A₃ 4개의 shoulder가 모두 나타나서 다이아몬드 결정이라는 것을 알 수 있다. 그러나 A₀ shoulder가 상대적으로 예리하지 않고 A₁ shoulder에 비하여 높이가 낮은데, 이것은 결정내에 DLC가 다소 포함되었기 때문이라고 사료된다. (B) 박막의 경우는 A₀, A₁, A₂, 3개의 shoulder가 나타나고 A₃ shoulder가 나타나지 않으며, A₀ shoulder가 A₁보다 낮다. 또 A₂ peak는 에너지가 낮은 쪽으로 이동되었다. 그러나 이것은 다이아몬드 핵생성장소인 군데군데 텐트 부분의 8면체적 다이아몬드 결정이외의 부분이 함께 포함되어 나타난 것이며, 이온에칭에 의하여 8면체적 다이아몬드 결정이외의 부분을 제거한 후에 AES를 실시해야 8면체적 다이아몬드만에 대한 정확한 정보를 얻을 수 있다.

(C) 박막의 경우는 A₀ 및 A₁ shoulder가 매우 선명하며 A₂ shoulder가 없고, A₀, A₁, A₃, 3개의 shoul-

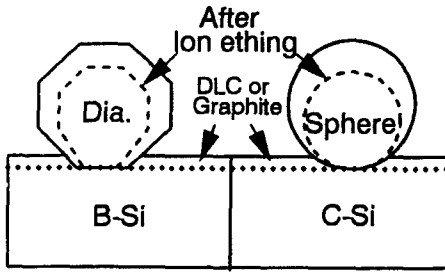


Fig. 8. Scheme of diamond particle (B) and sphere precipitate (C) before and after ion etching. Dotted line indicates the state after ion etching.

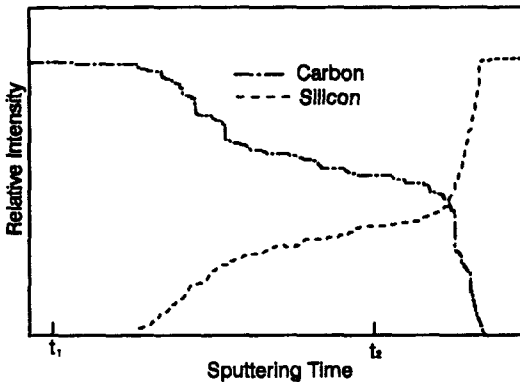


Fig. 9. AES depth profile of the C/Si in (B) and (C) film.

der가 존재하는데, (B) 박막의 경우와 마찬가지로, 덴트 부분의 구상 석출물만에 의한 것이 아니고, 그 외의 다른 부분도 포함된 것이므로 이온 에칭에 의해 구상 석출물만의 AES가 요구된다. 결국, (B)와 (C) 박막의 경우에는 Fig. 8에 나타난 것처럼, 이온에칭에 의하여 8면체적 다이아몬드와 구상 석출물만을 남겨 놓고 기타부분을 제거한 후 AES를 실시하므로써 이들의 실체를 알고자 하였다. 물론, 이온 에칭시에 8면체 다이아몬드 및 구상 석출물의 크기도 다소 감소하지만, 이들 외의 부분의 성장층은 극히 얇은 반면 이들은 7~10 μm 정도로 크기 때문에 에칭 후에도 Fig. 8의 사선부분처럼 매우 크게 남아 있다. 그러나 실제로 구성석출물 및 8면체적 다이아몬드가 에칭 후에 점선으로 나타난 것처럼 구상 및 8면체 형상으로 남아 있는 것은 아니다. Fig. 9는 (B), (C) 박막에 있어서, 깊이변화에 따른 조성변화를 나타내는데, Fig. 7의 결과는 거의 t₁ 부근에서 실시한 결과이며, Fig. 10은 t₂, 즉, 충분히 에칭한 후 8면체적 다이아몬드 및

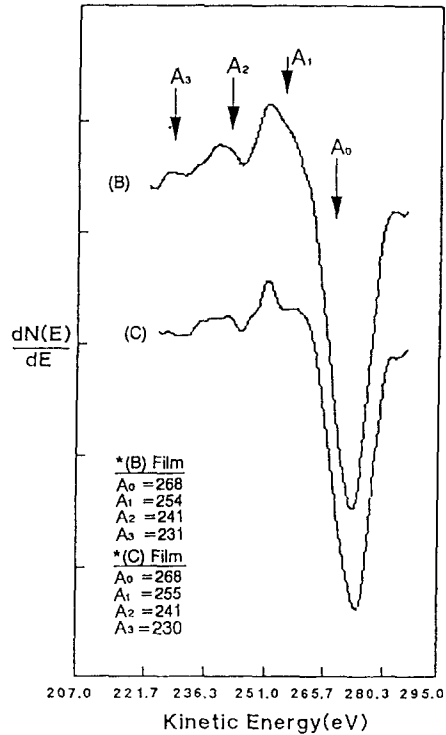


Fig. 10. Auger electron spectra of (B) and (C) film at t₂ in Fig. 9.

구상 석출물에 대해서만 실시한 AES 결과이다. (B) 박막의 경우에 Fig. 7의 (A) 박막의 경우와 같이 A₀, A₁, A₂, A₃의 4개 shoulder가 모두 나타나 이때의 8면체적 다이아몬드는 (A) 박막과 같은 다이아몬드 결정이라는 것을 알 수 있다. (C)의 경우에는 A₀-A₂의 3개 shoulder가 흑연과 매우 비슷한 형상이지만, A₃ shoulder가 나타나는 것으로 보아 흑연을 많이 포함한 다이아몬드라고 사료된다. 결국, (C-Si) 기판위의 덴트는 자유에너지를 완전한 다이아몬드 핵생성에 요하는 만큼 충분히 낮추지 못한다는 것을 알 수 있다. (A-Si), (B-Si), (C-Si) 기판 및 (A), (B), (C) 성장의 결과로 보아 다이아몬드 핵생성에 요하는 자유에너지는 매우 작으며, (A-Si) 기판의 경우가 가장 적고, (C-Si) 기판의 경우는 완전한 다이아몬드 결정을 생성하지 못할 정도로 커서 흑연을 많이 포함한 구상 다이아몬드를 생성시킨다고 할 수 있다.

4. 결 론

표면상태에 따른 3종류 Si 기판위에, EACVD에

의해 다이아몬드 박막을 동일조건하에서 성장시킨 다음, 성장층에 대하여 주사형전자현미경(SEM), 고에너지전자회절(RHEED), X-선 회절에 의해 표면구조 및 결정구조를 조사하고, 오저전자분석기(AES)에 의해 각 성장층의 정확한 탄소 동소체를 분석 연구한 결과는 다음과 같다.

(1) 1 μm 다이아몬드 페이스트, 6 μm Al_2O_3 분말 및 12 μm Al_2O_3 분말의 3가지 연마제로 Si(100) 웨이퍼 표면(A-Si, B-Si, C-Si)을 연마한 후 EACVD에 의하여 다이아몬드 박막을 성장시킨 결과, A-Si에는 (100) (110) 결정면이 지배적인 약 2~3 μm 크기의 결정립이 스크레치 및 덴트위에서 핵 생성되어 약 3.5 μm 두께로 성장(A)하였고, B-Si 위에는 크기가 약 7 μm 이고 (111)면이 지배적인 8면체적 다이아몬드가 균대균대 덴트에서 핵생성되어 성장(B)하였으며, C-Si 위에는 약 10 μm 크기의 구상 석출물이 균대균대 덴트 위에서 성장(C)되었다. 결국, B-Si와 C-Si에서의 얇은 스크레치에서는 핵생성되지 않으며 덴트에서만 핵생성된다.

(2) RHEED와 XRD에 의한 결정구조와 AES에 의하여 각 박막에 대해 이온에칭과 더불어 깊이 변화에 따른 KLL 전자천이를 구하여 천연 다이아몬드 및 흑연과 비교 분석해 본 결과, A 및 B 박막은 DLC가 다소 포함된 다이아몬드 Auger 전자 천이 특성을 나타냈으며 C 박막의 구상 석출물은 흑연을 많이 포함한 다이아몬드라고 사료된다.

(3) 연마 후 Si 기판 표면의 스크레치와 덴트의 기하학적 구조에 따른 형상인자를 원추형과 원통형 핵생성 자유에너지항에 대입하여 구한 관계는 $\Delta G_{(A-Si)scratch} < \Delta G_{(B-Si)dent} < \Delta G_{(C-Si)dent}$ 과 같다. 이 결과와 (1), (2)의 결과를 종합해 보면 다음과 같다. 즉, (A-Si) 스크레치처럼 핵생성 자유에너지가 적은 곳에서 (100) (110) 면이 지배적인 다이아몬드 결정의 핵생성이 잘 되며, 자유에너지가 B-Si 덴트처럼 다소 커지면 (111) 면이 지배적인 8면체적 결정성장을 하게 되고, 그 이상으로 자유에너지가 커져서 (C-Si) 덴트 정도의 곳에서는 흑연을 많이 포함한 구상 다이아몬드가 생성 및 성장한다고 사료된다.

감사의 글

본 연구는 과기처의 특정연구개발사업중 "SiGe/Si

strained layer 초격자 제작 및 측정평가 기술 개발" 과제의 일부분이며 후원에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and Setaka, *J. Mater. Sci.* **17**, 3106 (1982).
2. M. Kamo, Y. Sato, N. Seteka, *J. Chem. Soc. Jpn.* **1642** (1984).
3. B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov and B. V. Derjaguin, *J. Cryst. Growth.* **52**, 219 (1981).
4. S. Aisenberg, R. Chabot, *J. Appl. Phys.* **42**, 2953 (1971).
5. E. G. Spencer, P. H. Schmidt, D. C. Joy, F. G. Sansaione, *Appl. Phys. Lett.* **29**, 118 (1976).
6. C. Weissmantel, K. Bewilogua, D. Dietrich, H. J. Erier, H. J. Hinneberg, S. Klose, W. Nowick and G. Reisse, *Thin solid Film* **72**, 19 (1980).
7. T. Mohri and Y. Namba, *J. of Appl. Phys.* **55**, 3276 (1984).
8. R. F. Davis, Z. Sitar, B. E. Williams, H. S. Kong, H. J. Kim, J. W. Palmour, J. A. Edmond, J. Ryu, J. T. Glass and C. H. Canter, *Materials Science and Engineering B1*, **77**, (1988).
9. Alan T. Collins, *MRS.* **162**, 3 (1990).
10. W. A. Yarbrough, *J. Vac. Sci. Technol.* **A9**(3), 1145 (1990).
11. G. Q. Ke, Z. J. Xing, X. T. Yin, K. T. Chen and Y. H. Shen, *Vacuum.* **43**(11), 1043 (1990).
12. B. R. Stoner and J. T. Glass, *Appl. Phys. Lett.* **60**(6), 698 (1992).
13. 總合技術センター, Diamond thin Film Technology, 119 (1990).
14. Mutsukasu Kamo, Yoichiro Sato and Sobuo Setaka, *일본화학회지*, **10**, 1642 (1984).
15. D. Turnbull, *J. Chemical Society* **18**, 198 (1950).
16. D. A. Poter and K. E. Eastering, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Van Nostrand Reinhold, 197 (1980).
17. K. Susuki, A. Sawabe, H. Yasuda and T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 728 (1987).
18. J. Ferron and E. C. Goldberg, *Sur. Sci.* **275**, 114 (1992).
19. R. K. Wild, *Vacuum* **31**, 183 (1981).
20. T. W. Haas and J. T. Grant, *Appl. Phys. Letts.* **16** 172 (1970).
21. S. Craig and G. L. Harding, *Sur. Sci.* **124**, 591 (1983).

22. T. W. Haas, J. T. Grant, G. J. Dooley, Adsorption-Desorption Phenomena. Academic Press, 359 (1972).
23. T. W. Haas, J. T. Grant, G. J. Dooley, *J. Appl. Phys.* **43**, 1853 (1972).
24. L. Ramqvist, *J. Appl. Phys.* **42**, 2113 (1971).
25. P. G. Lurie and J. M. Wilson, *Sur. Sci.* **65**, 476 (1977).
26. F. Pons, L. Le. Hericy and J. P. Langeron, *Sur. Sci.* **69**, 547 (1977).
27. M. P. Hooker, J. T. Grant, *Sur. Sci.* **62**, 21 (1977).
28. R. Ducoros, G. Piquard, B. Weber and A. Carrsuto, *Sur. Sci.* 513 (1976).
29. W. George, Tyndall and Nigel P. Hacker, *MRS.* **162**, 173 (1990).