

다음극 직류전원플라즈마 화학 증착법에 의해 합성된 자유막 다이아몬드 웨이퍼의 특성

이재갑* · 박종완*

한국과학기술연구원 박막기술연구센터, *한양대학교 재료공학과
(논문접수일 : 2001년 7월 24일)

Properties of a free-standing diamond wafer deposited by the multi-cathode direct current plasma assisted CVD method

Jae-Kap Lee*, Jong-Wan Park*

*Thin Film Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea*

**Division of Material Science & Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received July 24, 2001)*

요 약

다음극 DC PACVD법에서 합성된 직경 80 mm, 두께 900 μm ~950 μm 의 자유막 다이아몬드웨이퍼의 특성을 분석하였다. 광투과현미경으로 결함의 분포를 관찰하고, Raman 및 IR 장치로 결정성을 분석하였다. 결함은 결정입계 부위에서 많이 관찰되었다. 또한 하나의 결정립에서 (111)면이 (100)면에 비해 상대적으로 많은 결함을 함유하였다. Raman 다이아몬드 peak의 FWHM 및 10.6 μm 파장에서의 IR 투과도는 각각 4.6 cm^{-1} ~5.3 cm^{-1} 및 51.7%~61.9%로, 두 값의 웨이퍼 내에서 균일성은 $\pm 7\%$ 및 $\pm 9\%$ 이었다. 다이아몬드 웨이퍼의 결정성은 가운데에서 가장자리로 갈수록 저하되었다.

Abstract

Properties of a free-standing diamond wafer with a diameter of 80 mm and a thickness of 900~950 μm deposited by the multi-cathode direct current plasma assisted chemical vapor deposition (MCDC PACVD) method were investigated. Defects of the diamond film were observed by optical transmission microscopy and its crystallinity was characterized by Raman and IR spectroscopy. Defects were distributed partially on boundaries of the grain. In the grain, (111) plane contained a higher defect density than that on (100) plane. FWHM of Raman diamond peak and IR transmission at 10.6 μm were 4.6~5.3 cm^{-1} and 51.7~61.9 %, and their uniformity was $\pm 7\%$ and $\pm 9\%$, respectively. The diamond quality decreased with going from center to edge of the wafer.

1. 서 론

1980년대 열 또는 플라즈마 에너지를 이용하여 다이아몬드를 막형태로 성장시킬 수 있는 기상합성 (Chemical Vapor Deposition, CVD)법의 성공 [1]은,

다이아몬드의 응용분야를 공구에서 고방열용 기판 재료 및 대전력 전송용 창(window)재료로 넓힐 수 있는 계기가 되었다. 이 후 기상합성법에서 새로운 합성법(에너지원)의 개발, 그리고 각 합성법에서 합성효율(합성면적, 성장속도, 결정도)을 향상시키려

는 연구가 약 20여년간 진행되어 왔다. 이 결과 미국, 영국, 독일 등 선진기술국가에서 산업에 응용될 수 있을 정도로 우수한 성능을 갖는 합성법들이 개발되었다. DC arc jet CVD [2], microwave PACVD [3], hot filament CVD법 [4]이 그 예들이다. 이 방법들 중 DC arc jet법과 microwave PACVD법은, 공구용(열전도도 10 W/cmK 이하) 및 열방산용(열전도도 10 W/cmK 이상) 뿐만 아니라, 천연다이아몬드에 가까운 특성이 요구되는 광학용(열전도도 20 W/cmK 이상) 다이아몬드를 직경 100 mm, 두께 2 mm의 크기로 합성할 수 있다 [2-3].

최근 우리나라에서도 고결정성의 다이아몬드막을 합성할 수 있는 다음극 DC PACVD 다이아몬드 합성장치 [5-10]가 개발되어 산업에 응용되기 시작하였다. 이 장치는 직경 100 mm 크기의 공구용 및 열방산용 다이아몬드웨이퍼를 합성할 수 있다 [9-10]. 또한 직경 76 mm에서 광학용(열전도도 20 W/cmK 이상)으로 사용될 수 있는 다이아몬드합성의 가능성을 보였다 [10]. 다이아몬드웨이퍼가 열방산용 기관 또는 광학용 창으로 사용되기 위해서는 결정성이 $\pm 10\%$ 이내로 균일하여야 한다. 본 연구에서는 다음극 DC PACVD법에서 합성된 자유막 다이아몬드 웨이퍼를 위치에 따른 Raman 및 IR 특성을 조사하였다. 분석에 사용된 다이아몬드웨이퍼는 열방산용과 광학용의 경계에 상당하는 결정성을 갖는 것이었다. Raman 분석의 경우 다이아몬드 peak의 FWHM을, IR 분석의 경우 10.6 μm 파장 영역에서 다이아몬드의 IR 투과도를 측정하고 비교하였다.

2. 실험방법

다이아몬드웨이퍼는 7음극을 사용하는 다음극 직류전원 플라즈마기상 화학증착(multi-cathode direct current plasma assisted chemical vapor deposition, MCDC PACVD) 장치에 의해 합성되었다 [5-10]. 이 장치의 주요변수인 음극간 거리는 38 mm 이었다. 다이아몬드가 합성되는 기관은, 직경 80 mm, 두께 10 mm의 텅스텐이었으며 회전되었다. 가스조성 및 증착온도는 각각 8%CH₄-92%H₂ 및 1300°C 이었으며, 합성시간은 100 시간이었다. 다이아몬드웨이퍼는 합성 후 기관의 냉각과정동안 기관과 다이아몬드와의

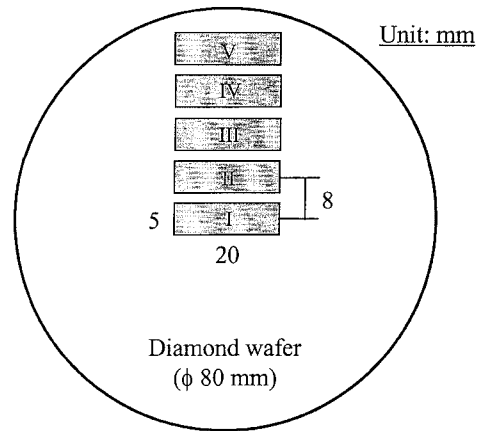


그림 1 직경 80 mm 다이아몬드웨이퍼에서 분석에 사용되기 위해 채취된 sample의 위치 및 크기를 나타낸 모식도.

열팽창계수 차에 의해 기관으로부터 분리되어 자유막 형태로 얻어진다. 분석에 사용된 다이아몬드웨이퍼의 두께는 900 μm ~950 μm (성장속도 9.0~9.5 $\mu\text{m}/\text{h}$)이었으며, 성장면에서의 표면요철은 결정립의 크기와 비슷한 약 100 μm 이었다. 다이아몬드웨이퍼를 Cu-vapor laser를 이용하여 그림 1에 나타난 바와 같은 위치에서 20×5 mm² 크기로 절단하였다. Raman 분석은 각 시편의 성장면 가운데에서 이루어졌다. Raman 분석은 2 단계로 실시되었다. 1단계는 1200 cm⁻¹~1700 cm⁻¹의 범위를 resolution 1 cm⁻¹로하여 분석한 것으로, 이 Raman spectrum에서 1332 cm⁻¹ 근처에서 나타나는 다이아몬드 peak 및 1400 cm⁻¹~1700 cm⁻¹ 영역에서 나타나는 비다이아몬드상 signal의 존재 여부를 확인하였다. 2 단계는 Raman 다이아몬드 peak의 반가폭(FWHM)을 측정하기 위한 것으로, resolution을 0.2 cm⁻¹로하여 1310 cm⁻¹~1360 cm⁻¹의 범위 내에서 분석하였다. 또한 비교를 위해 고온고압(HPHT, high pressure and high temperature)법에서 합성된 다이아몬드(Raman 특성이 천연다이아몬드의 것과 유사함)의 FWHM을 측정하였다. Raman 분석에 사용된 장치는 Jasco사의 모델명 NR1100로, 514.5 nm Ar laser를 광원으로하는 것이었다. 분석에 사용된 laser beam의 직경은 2~3 mm이었다. IR 분석을 위해 Raman 분석이 끝난 시편의 양면은 비트리파이드 다이아몬드정반을 사용하여 기계적 방법으로 연마되었다. 연마 후 시편의 두께는 720~750 μm 이었으며, 표면

조도는 10 nm 이하이었다. 각 시료를 Fourier Transform-Infrared Spectroscope(모델명 Bomem DA8.12)를 이용하여 IR 분석실험을 실시하였다. IR 특성의 정량화는 10.6 μm 파장에서 투과도로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1에 나타난 각 시편의 Raman 분석 중 1 단계 분석(1200 cm^{-1} 에서 1700 cm^{-1} 영역)결과 1332 cm^{-1} 에서 나타나는 다이아몬드 peak은 명확히 나타났으나 $1400\text{ cm}^{-1}\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 흑연상(sp^2)의 것에 상응하는 signal은 나타나지 않았다. Raman 분석은, 흑연상의 Raman scattering efficient가 $500\times 10^7\text{ cm}^{-1}/\text{sr}$ 로 다이아몬드의 $9\times 10^7\text{ cm}^{-1}/\text{sr}$ 에 비해 훨씬 민감하여, 다이아몬드내에 % level로 함유된 흑연상을 쉽게 검출할 수 있다 [11]. 따라서 본 연구에서 분석된 다이아몬드웨이퍼는 % level 이하의 흑연성분을 함유한 것임을 알 수 있다. 그림 2는 sample 1, 3, 5를 $1310\text{ cm}^{-1}\sim 1360\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 분석된 Raman 곡선을 HPHT 다이아몬드의 것과 함께 나타낸 것이다. 다이아몬드 peak의 위치는 거의 일정하였는데, 이는 다이아몬드 막에 잔류응력이 거의 없음을 의미한다 [11]. 한편, 다이아몬드 peak의 반가폭(FWHM)은 4.6 cm^{-1} 에서 5.3 cm^{-1} 로 HPHT 다이아몬드의 2.8 cm^{-1} 에 비해 현저히 넓었으며, 또한 sample 1에서 3 및 5로 갈수록 4.6 cm^{-1} 에서 5.0 cm^{-1} 및 5.3 cm^{-1} 로 증가하였다. 다이아몬드 peak의 FWHM은 다이아몬드 결정내에 함유된 결함 및 비다이아몬드상 등의 격자결

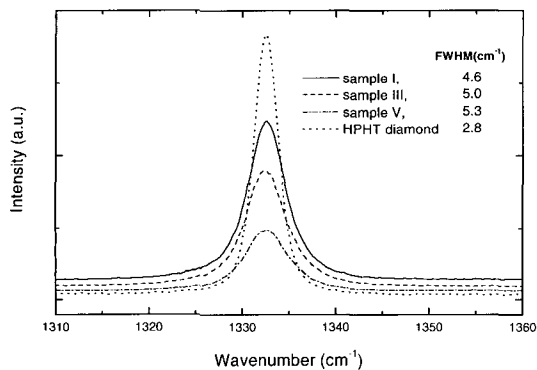


그림 2 Sample 1, 2, 3의 $1310\text{ cm}^{-1}\sim 1360\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 분석된 Raman 곡선(HPHT 다이아몬드의 것과 함께 나타내었음).

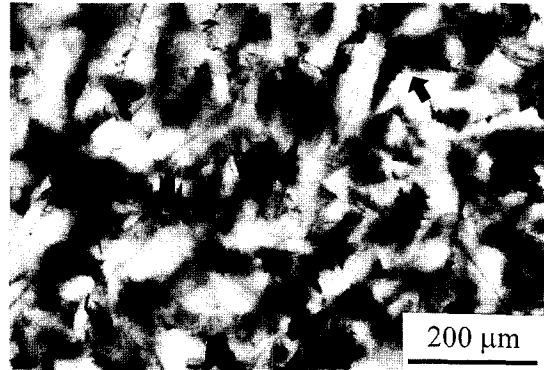


그림 3 경면연마된 sample 1의 광투과현미경 사진.

함에 비례하여 넓어지기 때문에 [11], 본 연구에서 분석된 다이아몬드웨이퍼는 결함을 함유하고 있으며 이 결함은 웨이퍼의 가운데에서 가장자리로 갈수록 증가함을 알 수 있다.

이러한 결함의 존재는 그림 3에 나타난 광투과현미경 사진으로 관찰 할 수 있다. 이 그림에서 조직은 흰 부분과 검은 부분, 그리고 이 두 색의 중간 정도의 명암을 갖는 부분으로 나누어진다. 순수 다이아몬드의 band gap이 5.5 eV로 가시광선영역에서는 투명하기 때문에, 사진에서 유색 부분은 비 다이아몬드상 등의 결함으로 볼 수 있다. 결정입계가 관찰되는데, 이는 결함들이 결정입계 부분에 많이 분포되어있음을 의미한다. 또한, 화살표 표시된 하나의 결정입에서, (111)면이 (100)면(사각모양의 면)에 비해 검은 것으로부터, (111)면이 상대적으로 많은 결함이 함유되어 있음을 알 수 있다. 이는 HPHT 단결정 다이아몬드 및 CVD 다이아몬드에서 잘 알려진 바와 같이, (111)면이 (100)면에 비해 결정결함을 쉽게 함유하기 때문이다 [12-13]. 한편, 그림 3에서 관찰된 검은색의 부피는 sample 1에서 5로 갈수록 약 10 % 범위 내에서 점진적으로 증가하였다. 이는 Raman 분석결과와 일치하는 것으로 웨이퍼의 가장자리 부분이 중앙부분에 비해 결함이 증가하는 것을 의미한다.

그림 4는 그림 2에서 분석된 각 sample들의 IR 곡선을 나타낸 것이다. 이 그림에서 가는 실선으로 나타난 optical grade film의 곡선은, MCDC PACVD법에서 최적조건에서 합성된 투명 막의 것으로, IR 투과도가 천연 다이아몬드의 것에 상응하는 것이다 [10].

다음극 직류전원플라즈마 화학 증착법에 의해 합성된 자유막 다이아몬드 웨이퍼의 특성

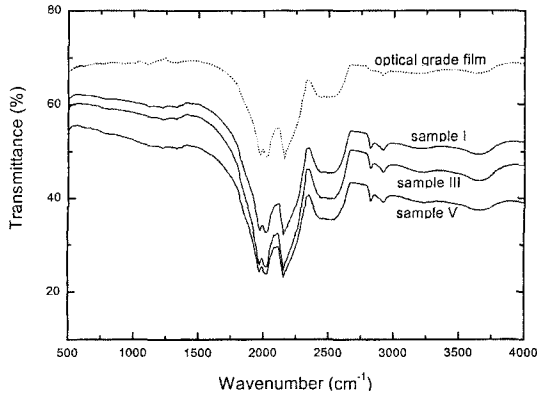


그림 4 Sample 1, 2, 3의 IR 곡선(optical grade film의 것과 함께 나타내었음).

이 곡선들에서 알 수 있는 것처럼 다이아몬드의 IR 특성은, 1330 cm^{-1} 근처에서 나타나는 1-phonon 흡수가 일어나지 않으나, $1600\text{ cm}^{-1}\sim 2650\text{ cm}^{-1}$ 영역에 해당되는 2-phonon에 의한 강한 흡수가 일어나는 것이다 [14-15]. 이것이 다이아몬드가 장파장($714\text{ cm}^{-1}\sim 1250\text{ cm}^{-1}$) 창으로 사용되는 이유이다. 한편, 이 밴드를 포함해 전 wave number에 걸쳐 투과도는 감소하였다. 이는 그림 2 및 3의 결과에서 알 수 있었던 바와 같이 다이아몬드막 내에 결합이 함유되었기 때문이다.

IR 흡수밴드 곡선으로부터 몇 가지의 결합종류를 알 수 있다. $2700\text{ cm}^{-1}\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 C-H stretching 흡수밴드는 CVD 다이아몬드에서만 관찰되는 것으로, CVD법 다이아몬드합성과정에서 분위기 가스 및 원료가스로 각각 사용되는 수소 및 메탄가스로부터 분해된 원자상 수소가 다이아몬드막에 혼입되어 형성된 C-H 결합에 기인된다. 따라서 이 밴드의 존재는 원자상 수소가 격자결함으로 존재한다는 것을 의미한다. 또한, C-H stretching 흡수밴드에서 2960 cm^{-1} 를 기준으로, 위의 것은 sp^2 상의 C-H 결합의 것이고, 아래의 것은 sp^3 상의 C-H 결합의 것으로 알려졌기 때문에 [16], 이 흡수밴드의 존재로 다이아몬드막 내에 원자상 수소 뿐만 아니라 sp^2 상의 혼입을 알 수 있다. Sample 1, 3, 5의 C-H stretching 흡수밴드가 optical grade film의 것에 비해 뚜렷한 것으로부터, 이들이 상대적으로 다량의 원자상 수소 및 sp^2 상을 함유하고 있는 것을 알 수 있다. 이는 본 연구에서 분석된 다이아몬드의 성

장속도가 $9.0\sim 9.5\text{ }\mu\text{m/h}$ 로 optical grade film의 것의 $5.0\text{ }\mu\text{m/h}$ 보다 두 배 정도 빠르기 때문인데, 일반적으로 메탄조성이 증가함에 따라 성장속도 뿐만 아니라 막 내에 함유되는 sp^2 상의 함량도 증가한다 [11]. 이 외에 다이아몬드막에 혼입될 수 있는 불순물은, 앞선 논문에서 자세히 나타낸 바와 같이, Na, Al, Si, K, Ca 그리고, Ta 등을 들 수 있다 [10]. 이들 불순물 중 Na, Al, Si, K, Ca 등은 일반적으로 산업용 다이아몬드에서도 잘 관찰되는 것으로 원료가스 및 실험 준비 과정에서 혼입된 것이고 [18], Ta는 $2100\text{ }^\circ\text{C}$ 정도로 유지되는 본 장치의 음극재료에 기인된 것이다 [10]. 이들 불순물 함유량은 일반적으로 수 천 ppm 이하이다 [17-19].

이와같이 다이아몬드막에 band gap이 0인 sp^2 상 및 metal상의 혼입은 IR 전 영역의 에너지를 흡수할 수 있다. Raman 분석에서 알 수 있었던 수 % 이하의 sp^2 량 및 기존 연구에서 확인된 바와 같은 수 천 ppm 정도의 metal상의 혼입 [18-20]은 그림 4에 나타낸 바와 같이 다이아몬드의 투과도를 크게 감소시킴을 알 수 있다. 또한, 웨이퍼 가운데에서 가장자리로 갈수록 투과도가 감소하였는데, 이 결과는 광투과현미경에 의한 불순물 관찰결과 및 그림 2에 나타낸 Raman 분석결과와 일치한다.

그림 5는 그림 2 및 그림 4의 자료에 sample 2, 4의 것을 보충하여 얻어진 것으로, Raman 다이아몬드 peak의 FWHM 및 IR 투과도의 상관관계를 나타낸 것이다. 웨이퍼의 가운데에서 가장자리로 갈수록, 다이아몬드 Raman peak의 FWHM은 4.6 cm^{-1} 에서 5.3 cm^{-1} 로 단조 증가하였으며, $10.6\text{ }\mu\text{m}$ (943.4 cm^{-1})

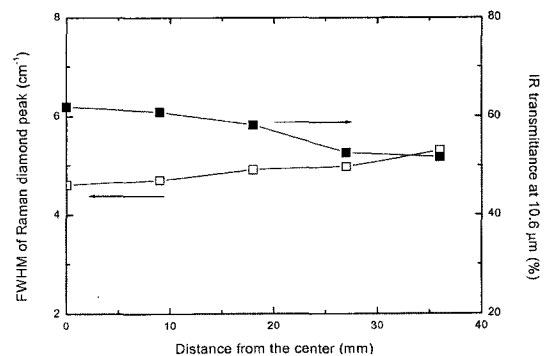


그림 5 Raman 다이아몬드 peak의 FWHM 및 IR 투과도의 상관관계를 보여주는 곡선.

에서의 IR 투과도는 61.9%에서 51.7%로 단조 감소하였다. 이는 결정성 분석에 사용된 두 방법이 서로 일정한 경향을 보이고 있음을 보여주는 것이며, 웨이퍼의 가운데에서 가장자리로 갈수록 결정성이 감소하는 것을 의미한다. 그리고 본 연구에서 분석된 다이아몬드웨이퍼의 Raman 다이아몬드 peak의 FWHM 및 IR 투과도(@ 10.6 μm)의 균일성은 각각 $\pm 7\%$, $\pm 9\%$ 이내이었다.

3. 결 론

다음극 DC PACVD법에서 합성된 자유막 다이아몬드웨이퍼의 특성을 광투과현미경, Raman 및 IR 장치로 분석하였다. 광투과현미경으로 관찰된 결함은 결정입계 부위에서 많이 분포하였다. 또한 하나의 결정입에서, (111)면이 (100)면에 비해 상대적으로 많은 결함이 함유되어 있었다. 다이아몬드웨이퍼는 전체적으로 높은 결정성을 보였으나 가운데에서 가장자리로 갈수록 결정성이 감소하였다. Raman 다이아몬드 peak의 FWHM 및 IR 투과도(@ 10.6 μm)의 균일성은 각각 $\pm 7\%$, $\pm 9\%$ 여서, 다음극 DC PACVD법에서 합성된 다이아몬드웨이퍼는 열방산용 기관 및 광학용 창으로 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka, *J. Mater. Sci.* **17**, 3106 (1982).
- [2] H. Windischmann and K. J. Gray, *Diamond and Related Materials* **8**, 903 (1999).
- [3] S. E. Coe, R. S. Sussmann, *Diamond and Related Materials* **9**, 1726 (2000).
- [4] Setaka, N, *J. Mater. Res.* **4**, 64 (1989).
- [5] Jae-Kap Lee, WooK-seong Lee, Young-Joon Baik and Kwang Yong Eun, *한국요업학회지* **3(1)** 24 (1997)
- [6] Young-Joon Baik, Jae-Kap Lee, Wook-seong Lee and Kwang Yong Eun, *J of Material Research* **13(4)**, 944 (1998).
- [7] Young-Joon Baik, Jae-Kap Lee, Wook-seong Lee and Kwang Yong Eun, *Thin Solid Films* **341**, 202 (1999).
- [8] Jae-Kap Lee, Young-Joon Park, Kwang Yong Eun, Young-Joon Baik and Jong-Wan Park, *J. Mater. Res.* **15(1)**, 29 (2000).
- [9] Jae-Kap Lee, Hee-Baik Choi, Kwang Yong Eun, Young-Joon Baik, *Diamond and Related Materials* **9**, 364 (2000).
- [10] Jae-Kap Lee, Young-Joon Baik, Kwang Yong Eun and Jong-Wan Park, *Diamond and Related Materials* **10**, 552 (2001).
- [11] D. S. Knight and W. B. White, *J. Mater. Res.* **4(2)**, 385 (1989).
- [12] A. R. Badzian, T. Badzian, X. H. Wang and T. M. Hartnett: *Proc. 2nd Intl. Conf. on New Diamond and Technology*, MRS, 549 (1991).
- [13] Y.-J. Baik, K. Y. Eun and A. Badzian: *Proc. 2nd Intl. Conf. on the Application of Diamond Films and Related Materials*, MYU, 709 (1993).
- [14] Lax, M. and Burstein, E., *Phys. Rev.* **97**, 39 (1955).
- [15] Davis, G., *Chemistry and Physics of Carbon* **13**, 1 (1977).
- [16] Couderc, P. and Catherine, Y., *Thin Solid Films* **146**, 93 (1987).
- [17] C. P. Schaffer, I. C. Chen, R. L. Sturdivant, A. T. Hunter and R. G. Wilson, *Diamond and Related Materials* **7**, 585 (1998).
- [18] M. Griesser, G. Stinger and M. Grasserbauer, H. Baumann, F. Link, P. Wurzinger, H. Lux, R. Haubner and B. Lux, *Diamond and Related Materials* **3**, 638 (1994).
- [19] P. M. Menon, A. Edwards, C. S. Feigerle, R. W. Shaw, D. W. Coffey, L. Heatherly, R. E. Clausing, L. Robindon and D. C. Glasgow, *Diamond and Related Materials* **8**, 101 (1999).