

내열금속 기판위에 다이아몬드 박막의 증착과 특성분석

홍성현[†], 형준호[‡], 김영진^{*}, 김형준

서울대학교 무기재료공학과

*경기대학교 재료공학과

Vapor Phase Deposition and Characterization of Diamond Thin Films on Refractory Metals

Seong-Hyeon Hong[†], Joon Ho Hyeong[‡], Young Jin Kim^{*} and Hyeong Joon Kim

Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

*Department of Materials Engineering, Kyonggi University

요 약

Hot Tungsten Filament법에 의해 실리콘(Si), 몰리브데늄(Mo), 타이타늄(Ti), 텅스텐(W) 기판 위에 다이아몬드 박막을 증착시키고 SEM, X선 회절분석 및 Raman spectroscopy로 분석하였다. 증착시간에 따른 증착실험의 결과로부터 내열금속위에 증착한 다이아몬드박막의 경우에는 먼저 탄화물층이 형성되고, 그 이후에 다이아몬드가 핵형성되어 성장함을 알 수 있었다. 내열금속에 증착한 다이아몬드 박막은 Si기판 위에 증착한 것과 비교할 때, 핵이 많이 형성되었고 facet이 잘 발달된 입자가 적었다. Si기판 뿐만 아니라 내열금속 기판 위에 다이아몬드막을 증착시킬 경우, 다이아몬드의 Raman 피크는 천연 다이아몬드에 비해 높은 주파수쪽으로 이동되었다. 이와같은 Raman 피크의 이동은 다이아몬드와 기판 사이의 열충격보다는 완충층의 역할을 하는 탄화물과 다이아몬드 사이의 열충격을 고려할 때 효과적으로 설명이 가능하였다. 생성된 탄화물의 형태와 다이아몬드 사이에 열충격이 가장 큰 Mo기판의 경우, 다이아몬드 Raman 피크의 이동이 가장 크게 나타났으며 Ti, W, Si기판의 순서로 이동이 적게 관찰되었다.

Abstract

Diamond thin films were deposited on silicon, molybdenum, titanium and tungsten substrates, and were characterized using scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis and Raman spectroscopy. From the result of experiment in various deposition periods, it was found that diamond films were nucleated and grown on interlayered carbide layers, which were formed on refractory metal substrates at the initial stage of

[†] 현재 미국 펜실베니아 주립대학 세라믹공학과 박사과정, [‡] 현재 유공 신에너지 연구소 연구원

deposition. Diamond films showed less nucleation density and well-faceted particles on refractory metal substrates than on Si substrate. Raman characteristic peaks of diamond thin films deposited on various substrates occurred at higher frequencies than that of natural diamond because of residual compressive stress in diamond films. Such Raman peak shift was reasonably explained by the thermal shock between diamond films and the interlayered carbide layers rather than that between diamond films and Si substrates. The largest Raman peak shift was observed in diamond films on Mo substrate, since the largest thermal shock was developed between Mo carbide and diamond film. Raman peak shifts of diamond thin films were reduced in the order of Ti, W and Si substrates.

1. 서론

다이아몬드는 경도 및 열전도율이 여러 물질 중 가장 높고, 또 전기적, 광학적 그리고 화학적 성질도 대단히 우수하다.¹⁾ 더우기 다이아몬드는 불순물의 첨가에 따라 새로운 반도체가 될 가능성이 있기 때문에 주목을 받고 있다. 다이아몬드가 이와같은 좋은 성질을 가지고 있으면서도 종래에 그다지 이용되지 못했던 이유는, 우선 다이아몬드의 합성은 수천도의 고온과 수만 기압의 초고압을 필요로 하여서 단순한 장치로는 쉽게 합성할 수 없었고, 또 합성된 다이아몬드는 분말 또는 입상으로 그 형상도 제한되어 있었기 때문이다. 더우기 다이아몬드는 극히 단단하여 가공하기 곤란하다. 이러한 특성 때문에 그 장점이 반감되었고, 그 용도도 극히 제한되어 왔다. 그러나 이러한 다이아몬드를 1기압 이하에서 화학 증착법(chemical vapor deposition, CVD)으로 합성할 경우 종래의 방법보다 제조장치가 간단하며, 박막 제조 및 입자 크기의 조절이 가능하기 때문에 우수한 특성을 다양하게 응용할 수 있게 되었다.²⁾

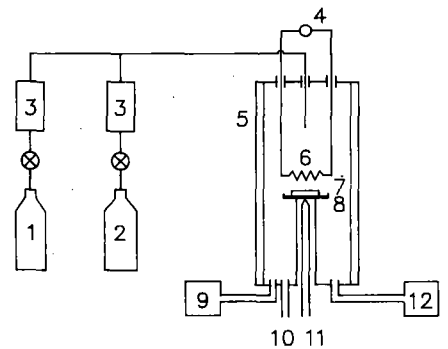
대부분의 다이아몬드 증착 실험은 Si 기판 위에서 행해져 왔으나 다이아몬드 박막의 이용 범위가 확대되면서 여러가지 기판위에 증착 실험이 행해지고 있다.

본 실험에서는 텅스텐 필라멘트법을 이용하여 메탄과 수소의 혼합가스로부터 다이아몬드 박막 합성을 시도하였으며, 실리콘(Si), 모리브데늄(Mo), 텅스텐(W), 타이테늄(Ti)과 같은 내열금속기판에 증착 실험을 하여 시간에 따른 표면형상의 변화와 기판에 따른 영향 등을 고찰해 보았다.

2. 실험 방법

Fig.1에 본 실험에 사용한 장치를 개략적으로 나타내었다. 외경 64mm의 석영관 중앙에 Si외에 여러가지 기판(10mm x 10mm)을 직경 16mm, 길이 10mm의 Ti나 stainless steel 지지대 위에 올려놓았다. 텅스텐 와이어는 직경 0.5mm로 네번 감아 기판 위에 설치하였고, 기판과 필라멘트 사이의 거리는 기판 지지대의 높이를 조절함으로써 원하는 간격을 유지시켰다. 기판은 필라멘트의 복사열에 의해서 가열되었고, 자체적으로는 가열시키지 않았다.

기판온도는 기판 바로 밑에 K-type 열전대에 의하여 측정하였다. 그러나 텅스텐와이어의 복사에 의하여 기판 표면 온도는 측정되는 온도보다 훨씬 높으리라 예상되었다. 그리고 필라멘트의 온도는 광학고온계에



(1) H₂ (5) quartz tube (9) pressure gauge
 (2) CH₄ (6) W-filament (10) gas exit
 (3) mass flow meter (7) substrate (11) thermocouple
 (4) AC power supply (8) substrate holder (12) vacuum pump

Fig.1 Schematic diagram of Hot W-filament CVD system.

의해 측정하였다. 수소와 메탄-수소 혼합가스(메탄 5%)는 질량유량조절기(mass flow controller)에 의해 반응기에 유입되도록 하였다. 진공은 로터리펌프와 확산펌프(diffusion pump)에 의해 유지시켰으며, 반응기의 압력은 배출구쪽의 밸브를 조절하여 원하는 값을 유지시켰다. 반응 압력은 Hastings사의 model 760 TC(thermal conductivity)게이지에 의해 측정하였다. 증착을 위해 반응기의 압력을 10^{-3} torr까지 내린 후, 수소가스를 흘려주면서 텅스텐 필라멘트를 원하는 온도까지 올리고, 배출구 쪽의 밸브를 잠가 원하는 압력이 되게 하였다. 이와 동시에 수소-메탄 혼합 가스를 반응기속으로 유입하기 시작하였다. 혼합 가스의 유입이 시작하면 온도와 압력이 약간 떨어지게 되는 데, 이는 배출구쪽 밸브를 조절하여 원하는 양을 유지시켰다. 실험 조건은 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Deposition Condition.

Total Flow Rate	100 sccm
CH ₄ /(CH ₄ +H ₂)	2.5%
Pressure	30 torr
Substrate Temp	800°C
Filament Temp	2400°C
Filament Distance	7 mm
Deposition Time	0.5~20 hr

실험에 사용한 시편은 Si, Mo, W, Ti 등이고, 이들 모두 10분 동안 직경 1 μ m 다이아몬드 페이스트로 scratch를 냈다. 금속 Mo는 scratch를 내기 전 5ml-HNO₃, 5ml-H₃PO₄, 2ml-H₂O 에칭액에 잠깐 담가 polished etching을 하였다. Scratch를 낸 후, 아세톤으로 polishing oil을 제거하고, TCE (trichloethylene), 아세톤, 알콜, 증류수 순으로 세척하였다. 박막이 증착된 시편은 광학 현미경으로 다이아몬드 입자의 생성 유무를 확인한 후, X-선, 라만분광기, 주사전자현미경(scanning electron microscope)등으로 분석하였다. X-선 분석은 Rigaku Geigerflex를 이용하여, 가속전압 35kV, 전류 20mA, Scan 속도 분당 8°의 조건으로 하였다. 표면 형상과 파단면 미세조직은 일본 JEOL사의

JSM-35 주사전자현미경에 의하여 촬영하였다. 다이아몬드와 비정질 탄소의 구분을 위해 라만 스펙트럼을 사용하였으며, 측정은 Instruments SA division Type U1000 spectrometer에 의하여 하였다. 아르곤 이온 레이저는 514.5 μ m에 의해 여기(excitation)되었으며, 출력은 200mV이었다. 슬릿간격은 200 μ m로 하였으며, scan 간격은 1.67cm⁻¹로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Si 기판 증착 실험

내열 금속 기판 위에 다이아몬드 증착 실험과 함께 Si기판에 증착 실험을 행하였다. 메탄 조성 2.5%, 필라멘트 온도 2400°C, 기판온도 800°C, 압력 30 torr에서 20시간 증착실험을 하였다. Fig.2에 증착된 다이아몬드 박막의 SEM사진을 나타내었다. SEM 사진에서 보면 막이 매우 치밀하게 입혀졌고, 파단면으로부터 계산한 증착층의 두께가 대략 43 μ m이다. 이로부터 증착 속도가 시간당 2 μ m정도 됨을 알 수 있다. 증착된 층은 주상으로 자라지 않고 다결정으로 치밀하게 입혀졌음을 알 수 있으며, 각 결정의 표면은 나선형으로 결정이 성장하여 Growth step 과 Growth spiral을 확실히 보여 주고 있다.

Fig. 3의 X선 분석결과에서 볼수 있듯이, 증착된 박막은 결정성이 우수한 다이아몬드결정 박막임을 알수 있었다. X선 분석결과 특이한 점은, ASTM에 의하면 {111} 면과 {220} 면의 강도비가 100:25인데 본 실험에서는 거의 비슷한 강도비를 나타내고 있다. 이러한 현상은 증착된 다이아몬드막이 어떤 특정한 방향, 여기서는 {110} 방향으로 강하게 배열되어 있음을 나타내고 있다. 증착 다이아몬드 박막의 우수한 결정성은 Raman 분석 결과로부터도 입증되었는데, Fig. 4에서 볼 수 있듯이 1333.8 cm⁻¹에서 예리한 다이아몬드 피크가 나타났으며, 1500~1600 cm⁻¹에서 약간 넓은 피크가 있었다. 이는 증착된 막에 미량의 비정질 탄소가 있음을 나타낸다. 순수한 천연 다이아몬드는 1332.7 cm⁻¹에서 예리한 피크만이 나타나는데 본 실험에서는 이보다 1.1 cm⁻¹ 정도 양의 방향으로 이동하였다. 이는 증착된

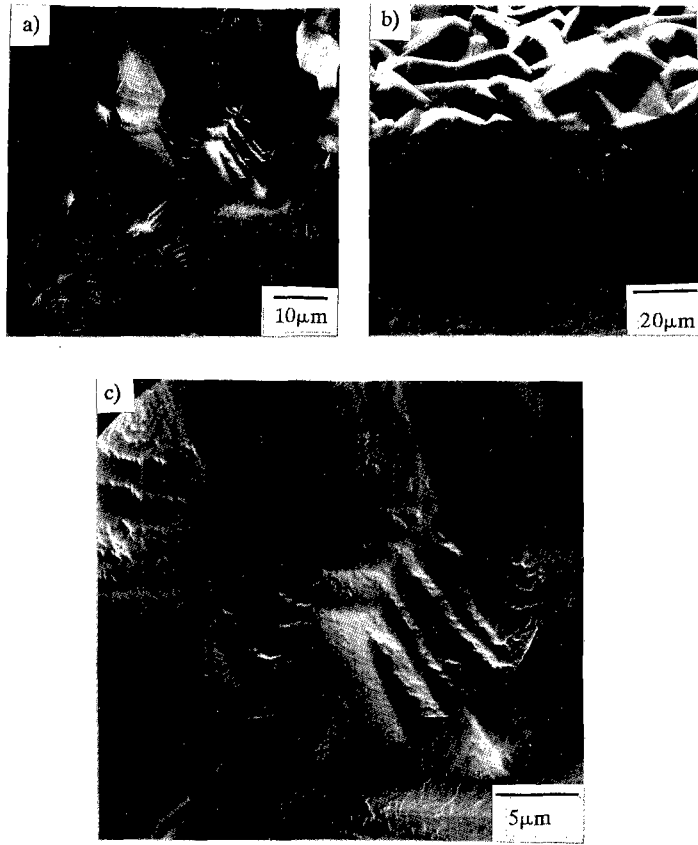


Fig.2 SEM Micrographs of (a) surface and (b) cross-sectional view of diamond films deposited on Si substrate. (c) magnification of (a).

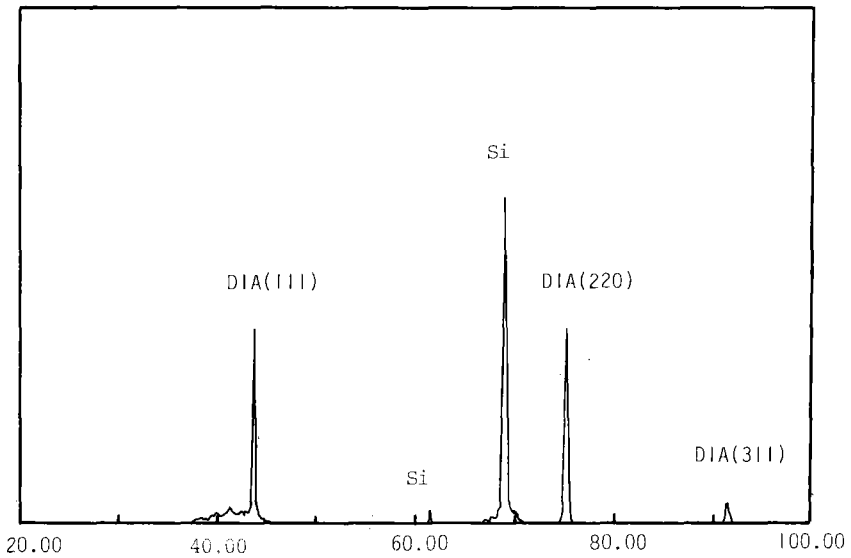


Fig.3 X-ray diffraction pattern of diamond films deposited on Si substrate.

막과 기판 사이에 격자 상수와 열팽창 계수가 다르기 때문에 생기는 내부응력(internal stress)때문이라는 Sharma³⁾의 보고와 일치하고 있다.

3.2. 증착시간에 따른 변화

내열금속 기판위에 다이아몬드를 증착시킬 때, 시간에 따른 형상과 결정성의 변화를 보기 위하여 증착 시간을 0.5h에서 3.0h까지 변화시키는 실험을 행하였다. 기판은 Mo기판을 사용하였고 시간에 따른 형상의 변화를 SEM으로 관찰하였으며, 생성물질을 확인하기 위하여 X선 분석 실험을 하였다.

Fig.5 에 나타낸 SEM 사진에서 볼 수 있듯이, 30분이 경과한 시편에서는 기판위에 다이아몬드가 소수 핵 형성되어 있음을 알 수 있다. 핵형성되어 자란 다이아몬드는 확실한 면을 구별할 수 있을 정도는 아니다. 1시간이 경과한 시편에서는 핵이 많이 형성되어 성장한 모습을 볼 수 있다. 성장한 다이아몬드는 (100)면과 (111)면으로 이루어진 Cubooctahedron의 현상을 보여 주고 있다. 아직까지는 기판 전면이 다이아몬드로 채워지지 않은 상태이다. 3시간 경과한 시편에서는 기판이 완전히 다이아몬드에 의하여 충전된 모습을 볼 수 있

다. 중요한 변화는 거의 모든 형상이 (111)면으로 이루어져 있다는 것이다. 시간이 1시간을 경과하면서 <100> 방향의 성장속도가 <111>면의 성장 속도에 비해 빨라 기판 표면이 (111)면으로 이루어진 다이아몬드로 덮혀 있는 것이다. 이는 RF. David⁴⁾등에 의해 Microwave Plasma를 이용해 다이아몬드를 증착하였을 때, 7시간 증착한 시편에서는 (111)면이 우세하고, 동일 조건에서 52시간 증착한 시편에서는 (100)면이 우세하다고 보고되고 있는데 이와는 상이한 결과임을 알 수 있다.

X선 분석 결과로부터 증착된 막이 다이아몬드임을 확인할 수 있었다. 30분 경과한 시편에서는 다이아몬드 peak는 나타나지 않고 있으며, Mo기판과 Mo의 탄화물 형태인 Mo_xC의 피크가 강하게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 시간이 경과하면서 다이아몬드의 피크 강도가 커지고, Mo 피크의 강도는 급격히 감소하고 있고, Mo_xC의 피크 강도는 서서히 감소하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 X선 분석 결과는 내열기판 위에 다이아몬드 증착을 할 경우 금속의 탄화물 형태가 먼저 생기고, 그 위에 다이아몬드가 핵형성되어 성장한다는 이전의 실험 결과들과 일치하는 것이다. 또한 X선 분석 결과로

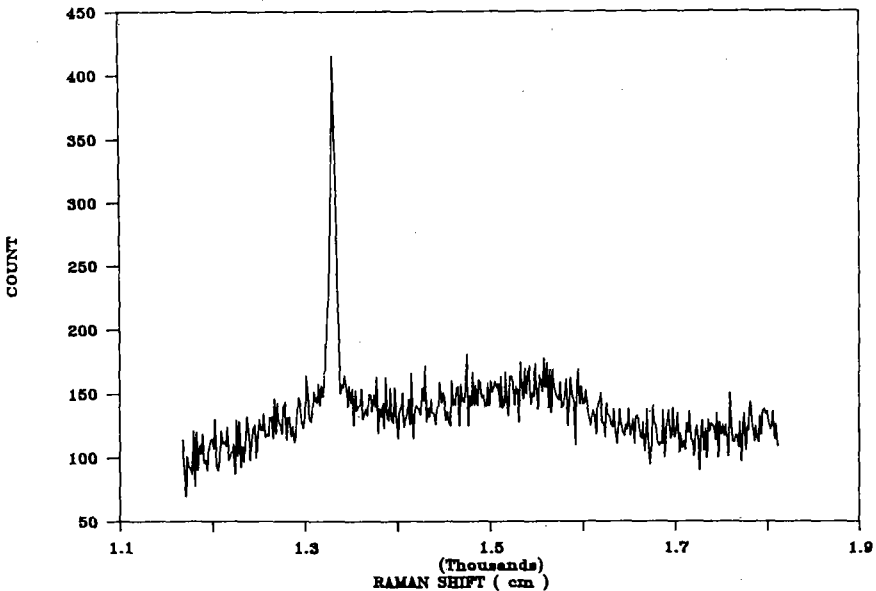


Fig.4 Raman spectra of diamond films deposited on Si substrate.

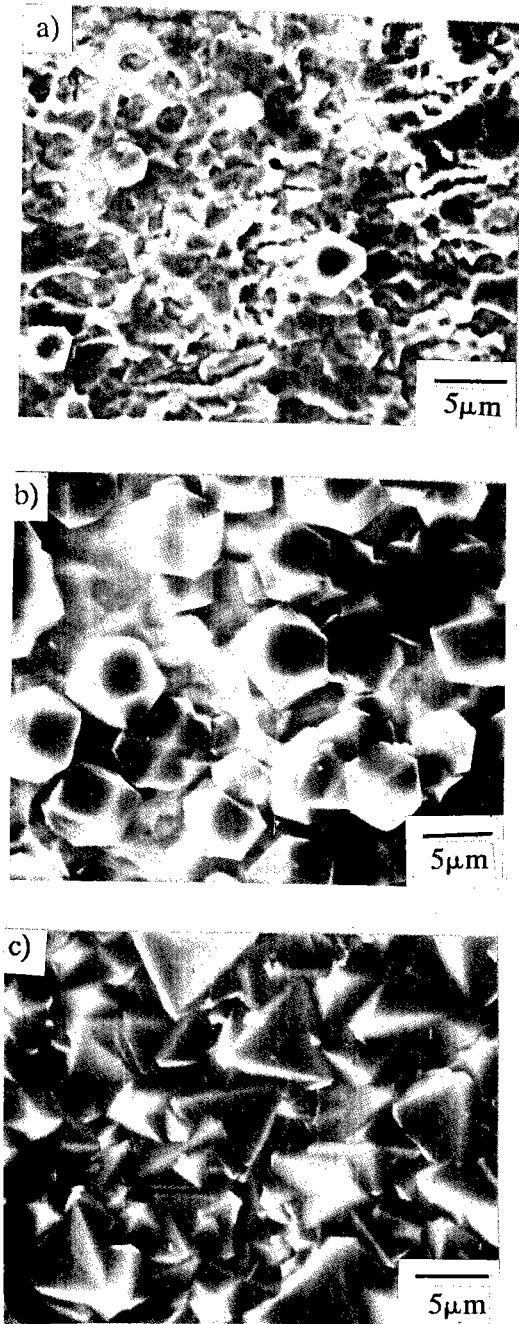


Fig.5 SEM micrographs of surface morphology of diamond films deposited on Mo substrate for (a) 0.5 h, (b) 1 h and (c) 3 h, showing different crystal habits at different deposition periods.

부터 1655°C 이상의 온도에서 존재하는 MoC가 나타난 것은 주목할 만하다. 이것은 실험 분위기가 대기압 이하의 낮은 압력이기 때문에 안정상이 아닌 MoC도 생긴 것 같다.

3.3. 증착기판에 따른 변화

Spitsyn⁵⁾ 등은 쉽게 안정하고 연속적인 탄화물층을 만들 수 있는 기판이 다이아몬드 핵형성에 적합하다고 보고한 적이 있다. 이러한 사실은 나중에 Kikuchi⁶⁾ 등이 이 탄화물층이 기판으로 확산되는 탄소의 장벽층으로 작용한다고 주장하여 이 사실을 확인하였고 Joffreau⁷⁾ 등도 이 사실을 확인하였다. 본 실험에서도 앞서서 언급한 바와 같이, 먼저 안정한 탄화물층이 형성된 후에 다이아몬드가 핵형성되고 성장함을 확인할 수 있었다.

안정하고 연속적인 탄화물층을 형성할 수 있는 Mo, W, Ti 금속기판과 Si기판위에 증착된 다이아몬드박막의 표면형상과 단면 SEM 사진이 Fig.7에 보여주고 있다. Mo, W, Ti 세가지 내열 금속 기판위에 증착된 다이아몬드박막의 형상은 거의 비슷한 모습을 보이지만, 동일 조건에서 Si 기판 위에 증착한 다이아몬드박막의 표면[Fig. 7(a)]은 다른 형상을 보여주고 있다. Si 기판 위에서는 소수의 핵이 형성되어 크게 성장하였고, 또한 깨끗한 면을 보여주고 있지만 나머지 세가지 기판 위에서는 다핵이 형성되었고, 증착된 다이아몬드 면도 깨끗하지 않음을 알 수 있다. 이러한 표면형상의 상이점은 완충층으로 작용하는 탄화물층의 형성과 깊은 관계가 있는 것으로 추측된다. 즉 쉽게 탄화물을 형성하는 내열금속의 표면위에는 핵형성이 많이 이루어져 입자의 크기가 작고 조밀한 박막을 이루지만, 그렇지 못한 Si기판 위에서는 핵형성이 적어 입자의 크기가 크고 치밀하지 못한 막이 얻어진 것 같다. 탄화물층의 형성은 Fig.8에 나타난 X선 회절결과에서 잘 나타나 있다. 앞에서 서술한 Mo기판의 경우와 마찬가지로, Ti과 W 기판위에서도 탄화물의 피크가 강하게 나타남을 볼 수 있다. 또한 흥미로운 점은 다이아몬드 (111) 피크의 강도가 Si기판과 내열금속기판위의 다이아몬드 박막에서 동일하게 나타나고 있다는 점이다. 이러한 사실은 Si기

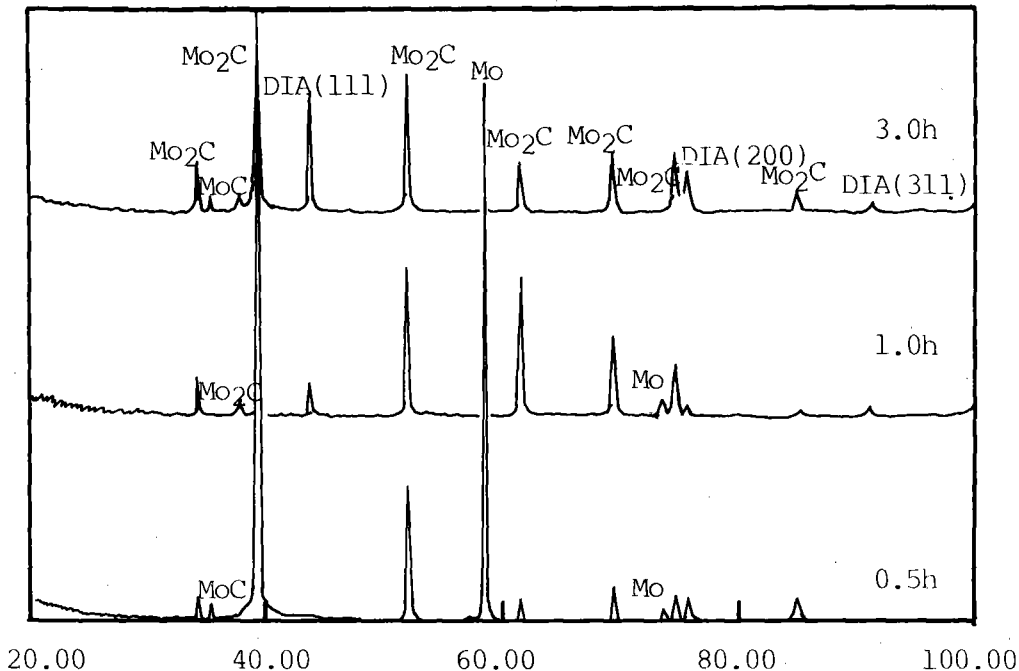


Fig.6 X-ray diffraction patterns of diamond films deposited at various deposition periods.

판위에 증착된 다이아몬드박막이 치밀하지는 못하지만 내열금속위에 증착한 다이아몬드보다 결정성이 우수하다는 것을 시사해주고 있다.

여리기판위에 증착된 다이아몬드박막의 Raman 분석이 Fig.9에 나타나있다. 세기판위의 다이아몬드박막은 특성 Raman 피크를 예리하게 보여줄 뿐아니라, 1500-1600cm⁻¹에서 넓은 비정질 탄소의 피크도 약간 보여주고 있다. 이 분석 결과에서 보면 다이아몬드의

Raman 피크가 높은 주파수쪽으로 약간 이동되었음을 알 수 있다. 각 기판별로 이동된 정도를 Table 2에 나타내었다.

Mo기판 위에 증착한 다이아몬드박막에서 가장 큰 이동이 관찰되었으며, Ti, W, Si기판의 순으로 이동도가 크게 나타났다. 다이아몬드의 Raman 피크는 압축응력 (compressive stress)이 증가할수록 높은 주파수로 이동한다고 보고⁸⁾되었기 때문에, 이와같은 Raman 피크의 이동은 증착된 다이아몬드 막에 압축응력이 내재하고 있음을 나타낸다. 다이아몬드와 기판들의 격자상수 (lattice parameter)를 Table 3에 나타내었는데, 만약

Table 2 Peak Frequencies, and the Peak Frequency Shifts of the Raman Peaks of Diamond Films Deposited on Various Substrates. $\Delta\nu_s = \nu_{stress} - \nu_0$, $\nu_0=1332.700$ (Natural Diamond),

$$\nu_{observed} = \nu_{crystalline} + \nu_{stress}$$

Substrate	$\nu_{observed}$ (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	$\nu_{crystal}$ (cm ⁻¹)	ν_{stress} (cm ⁻¹)	Peak Shift $\Delta\nu_s$ (cm ⁻¹)
Natural Diamond	1332.700				
Si	1333.800	3.019	0.100	1333.900	1.200
Mo	1338.713	5.244	1.440	1340.153	7.453
Ti	1337.076	4.498	1.140	1338.216	5.516
W	1335.438	4.329	1.060	1336.498	3.798

Table 3 Lattice Parameters of Elements

Element	Lattice Parameter (Å)
Diamond	3.567
Si	5.430
Mo	3.147
W	3.165
Ti	2.950/4.686

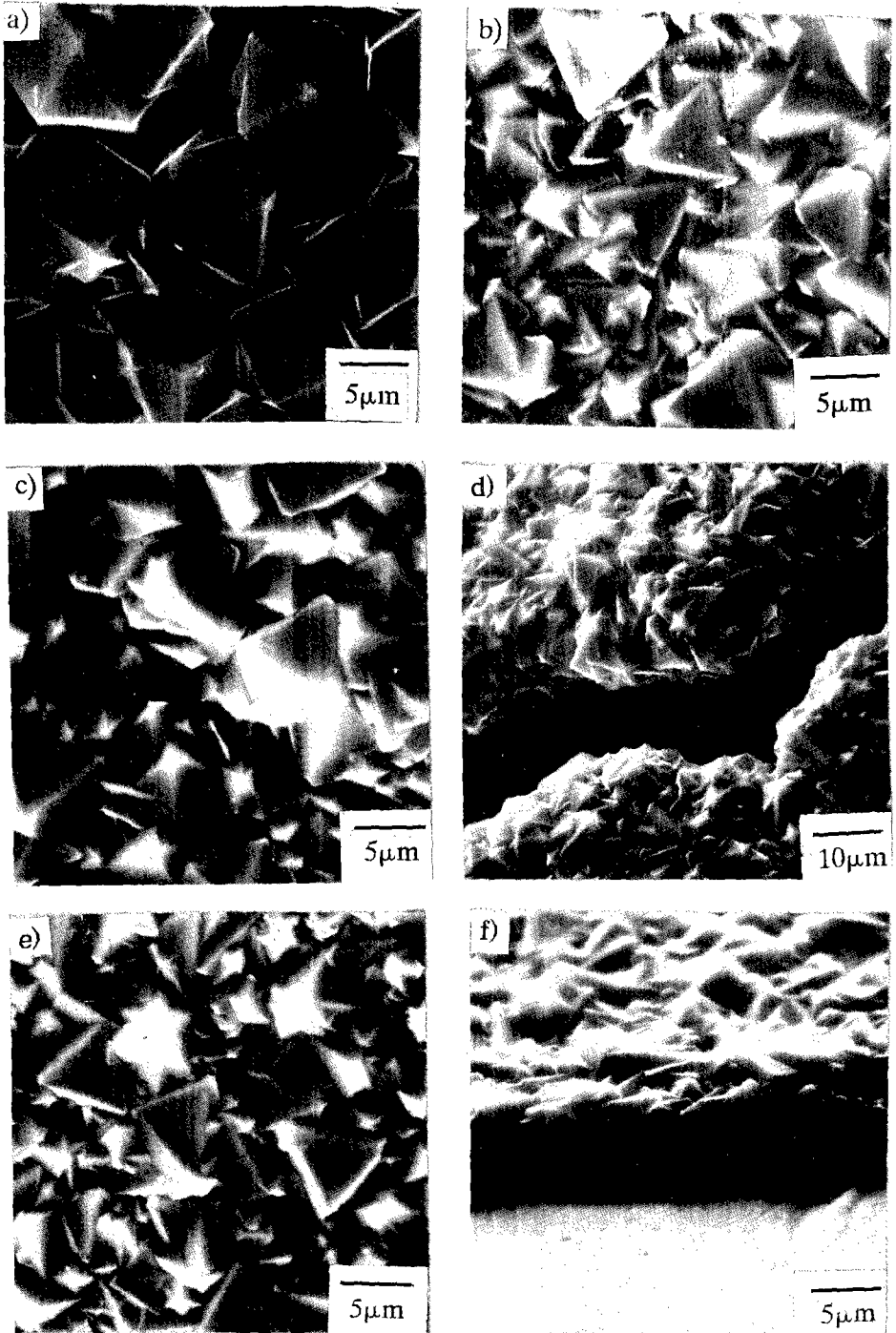


Fig.7 SEM micrographs of diamond films deposited on (a) Si, (b) Mo, (c) Ti and (e) W substrates. (d) Micrograph of cracked diamond film deposited on Ti substrate and (f) cross-sectional micrograph of diamond film deposited on W substrate.

Mo 기판위에 다이아몬드박막이 증착된다면 다이아몬드박막의 격자상수는 줄어들고, Mo 기판은 팽창하게 되어 Mo기판 위에 있는 다이아몬드박막에는 압축응력이 걸리게 된다.

따라서 Raman 피크의 이동현상은 격자상수의 차이에 의한내부의 압축응력으로 설명할 수 있다. 하지만 이동의 차이를 정량적으로 설명하기에는 어려운 점이 있으며, 다이아몬드보다 격자 상수가 큰 Si기판의 경우는 다이아몬드 Raman 피크의 이동현상을 격자상수 차이에 의한 내부응력만으로는 설명이 불가능하게 된다.

Raman 피크의 이동 현상을 Y.H.Lee⁹⁾등은 기판, 기판의 탄화물형태와 다이아몬드의 열팽창계수의 차이에 의해 정성적으로 설명하려는 시도를 하였다. Table 4에 나타난 열팽창 계수를 비교해보면, 이동이 가장 크게 일어난 Mo기판의 경우 Mo, Mo₂C 모두가 다이아몬드와 열팽창계수가 크게 차이가 남을 볼 수 있다. 또한

이동된 정도가 적은 기판의 경우는 기판, 기판의 탄화물형태와 다이아몬드 사이에 열팽창계수의 차이가 적음을 볼 수 있다. 따라서 열팽창계수의 차이와 이동된 정도 사이에는 정성적인 관계가 있음을 알 수 있다. 하지만 열팽창계수는 다이아몬드와 가장 크게 차이가 나는 Ti기판의 경우는 이동된 양이 Mo기판의 경우보다 작게 나타나 있어 설명에 난점이 생기게 된다.하지만 이러한 사실은 증착된 다이아몬드박막과 기판 사이에 완충층으로서 탄화물층이 존재하는 것으로서 설명이 가능하다. Table 4에 각 기판과 기판의 탄화물의 열팽창계수와 열충격(Thermal Shock)을 나타내었다. 열충격은 Table 4에 나타난 식에 의하여 구하였다. 증착된 다이아몬드박막의 Raman 피크의 이동정도를 기판과 다이아몬드의 열팽창계수의 차이에 의한 열충격으로 설명이 되지 않지만, 각 기판의 탄화물 형태와 다이아몬드 사이의 열충격으로는 Raman 피크의 이동 정도를 설명할 수 있게 된다. 이동된 정도가 가장 큰 Mo 기판의 경우, 증착된 다이아몬드와 Mo의 탄화물 형태

Table 4 Linear Thermal Expansion Coefficients and Thermal Stress

Substrate and Observed Materials	$\alpha^{(1)}$ ($\times 10^{-6} K^{-1}$)	$\alpha_{Materials} / \alpha_{Diamond}$	S_{th} ($\times 10^{10} dyne/cm^2$)
Diamond	3.0	1.00	0.000
Si	3.6	1.20	0.693
SiC	2.72 ^b	0.91	0.465
Mo	5.8	1.93	3.234
Mo ₂ C	5.9	1.97	3.350
Ti	8.82 ^c	3.13	6.722
TiC	4.6 ^b	1.53	1.848
W	4.9	1.63	2.195
WC	4.5	1.50	1.733

^a Ref.9 average thermal expansion coefficient 293-1200K

^b Ref.10 80-2500F

^c Ref.11 100-800°C

^d Ref.10 32-2550F

^e Ref.12 Thermal Stress

$$S_{th} = (\alpha_f - \alpha_s) E_f \Delta T$$

α_f, α_s = average coefficient of expansion of the film(F) and the substrate

ΔT = temperature of the substrate during the deposition minus its final temperature (=1125-25°C)

E_f = Young modulus of the film

(=10.5x10¹² dyne/cm² for diamond)

Table 5 Frequency Shifts, Strength of Stress and Strain of Diamond Films Deposited on the Various Substrates

Substrate	Peak Frequency $\nu_{str}(cm^{-1})$	Frequency Shift ⁽¹⁾ $\Delta \nu_s(cm^{-1})$	Strength of Stress ⁽²⁾ $\times (dyne/cm^2)$	Strain ⁽³⁾
Natural Diamond	1332.700	0.000	0.000	0.000
Silicon (Si)	1333.800	1.200	-1.296 <100> -3.156 <111>	-0.111 -0.269
Molybdenum (Mo)	1338.713	7.543	-8.146 <100> -19.840 <111>	-0.695 -1.693
Titanium (Ti)	1337.076	5.516	-5.957 <100> -14.510 <111>	-0.508 -1.238
Tungsten (W)	1335.438	3.798	-4.102 <100> -9.989 <111>	-0.350 -0.852

(1) $\Delta \nu_s = \nu_{stress} - \nu_0, \nu_0 = 1332.700^{(2)}$

(2) $X(dyne/cm^2) = -1.08 \times 10^{10} \Delta \nu_s(cm^{-1})$ for <100>
 $= -2.63 \times 10^{10} \Delta \nu_s(cm^{-1})$ for <111>

(3) $e = (S_{11} + S_{12}) \times S_{11} = 9.524 \times 10^{-14} cm^2/dyne$

$S_{12} = -0.9913 \times 10^{-14} cm^2/dyne$

S_{11}, S_{12} : Elastic Compliance Constants for Diamond

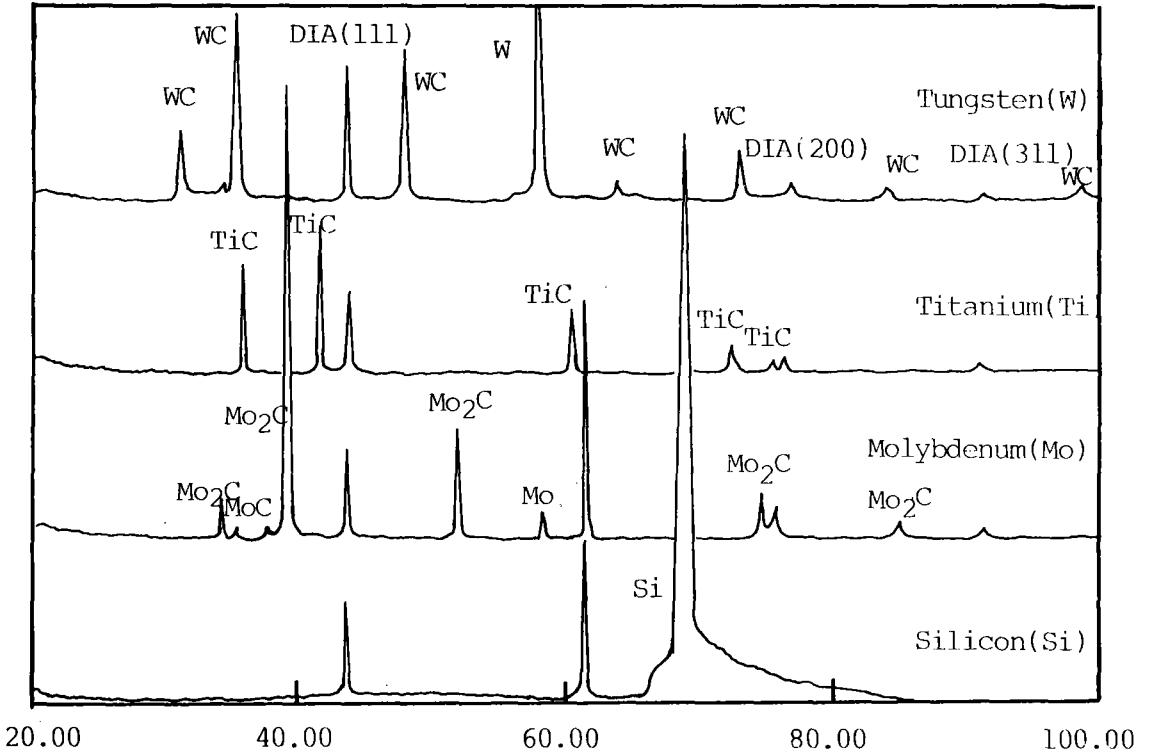


Fig.8 X-ray diffraction patterns of diamond films deposited on Si, Mo, W and Ti substrates.

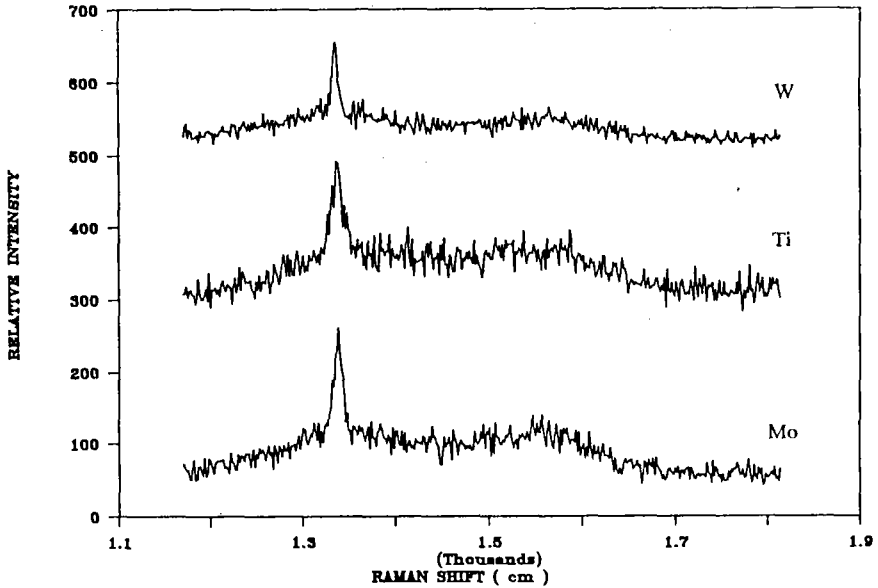


Fig.9 Raman spectra of diamond films deposited on Mo, W and Ti substrates.

사이에 가장 큰 열충격이 존재함을 알 수 있고, 열충격은 다이아몬드와 TiC, WC 그리고 SiC 사이순으로 이동된 정도와 같은 순으로 나타나고 있다. 이러한 사실은 탄화물층의 존재와 이 탄화물층이 완충층으로서의 기능을 확실히 보여주고 있음을 알 수 있다. M. Yoshikawa¹²⁾ 등은 증착된 다이아몬드박막에 존재하는 내부응력과 피크 주파수 이동을 정량적으로 해석하려는 시도를 하였다. 이에 따르면 다이아몬드결정 구조의 물질에서 <100>이나 <111>방향에 평행하게 일방응력이 가해질 경우, optical phonon은 doublet나 singlet로 split되고, selection rule에 의하여 singlet만이 나타난다고 설명하였다. 이 singlet의 주파수는 Table 5의 식과 같이 되고, 피크 주파수 이동은 응력에 비례하게 된다. 이 식에 본 실험에서 측정된 피크 주파수 이동을 대입하여 구한 응력과 변형을 Table 5에 나타내었다. 비록 본 실험에서 사용된 막이 다결정질이므로 이 식을 직접 적용하는 데는 무리가 있지만, 대략적으로는 얻어진 박막의 압축응력과 변형을 계산할 수 있게 된다. 이 결과와 열팽창계수의 차이에 의한 열충격을 비교해 보면 두 결과, 모두 10^{10} dyne/cm² 정도의 응력이 내재하는 것으로 나타나 서로 일치하는 것을 볼 수 있다. 두 값을 비교해 볼 때, 식에 의해 계산된 값이 큰 것으로 보아 열팽창계수의 차이 이외에 다른 요인이 Raman 피크의 이동에 작용했음을 어느정도 짐작할 수 있다. 또한 Si, Mo, Ti과 다이아몬드 사이의 응력은 (100) 방향으로 계산된 값 크기의 반이 되지만, Ti의 경우는 식에 의해 계산한 값보다 열팽창계수의 차이로 구한 응력값이 크게 되어 두 값의 비교에 일관성이 없게 된다. 이러한 결과는 기판과 다이아몬드 사이의 열충격을 계산하지 않고, 완충층으로 있는 카바이드층과 다이아몬드 사이의 열충격을 계산하면 두 값이 대략적으로 반이 되어 일관성을 찾아볼 수 있다.

4. 결론

Hot Tungsten Filament법에 의해 Si, Mo, W, Ti 기판 위에 다이아몬드박막을 증착시키고 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 쉽게 안정하고 연속적인 탄화물층을 형성할 수 있는 내열 금속위에서 다이아몬드를 증착시킬 수 있으며, 증착시간에 따른 변화로부터 먼저 탄화물층이 형성되고, 그 이후에 다이아몬드가 핵형성되어 성장함을 알 수 있었다.
- 2) 내열 금속 기판위에 다이아몬드박막을 증착시킬 경우, Si 기판에서보다 핵이 많이 형성되고, well-facet 된 입자가 적음을 볼 수 있었다. Si기판 뿐만아니라 내열 금속 기판 위에 다이아몬드박막을 증착시킬 경우, 다이아몬드의 Raman 피크는 천연 다이아몬드에 비해 높은 주파수쪽으로 이동이 일어났다. 이는 증착된 다이아몬드박막 내부에 잔류응력이 존재함을 시사해준다. 이러한 잔류응력은 격자상수의 차이에 의해서도 나타나지만, 그보다는 열팽창계수의 차이에 의한 열충격으로 보다 효과적으로 설명할 수 있다. 이동이 일어난 정도는 다이아몬드와 기판 사이의 열충격보다는 완충층으로 있는 탄화물과 다이아몬드박막 사이의 열충격으로 효과적 설명이 가능하다. 탄화물형태와 다이아몬드 사이에 열충격이 가장 큰 Mo기판의 경우 다이아몬드 Raman 피크의 이동이 가장 크게 나타났으며, 그 다음은 Ti, W, Si기판의 순서로 나타났다.

참고 문헌

1. The properties of Diamond, edited by J. E. Feild, Academic Press, New York, 1979.
2. N. Yosigatsu, "다이아몬드박막", 최근박막기술특집, 9, 46-55 (1987).
3. S.K. Sharma et al., *J. Raman Spectro.*, 16, 350 (1985).
4. R.F. Davis et al., "Critical Evaluation of the Status and the Areas for Future Research Regarding the Wide Bandgap Semiconductors of Diamond, GaN and SiC", *Mat. Sci. Eng.*, B1, 77-104, (1988).
5. B.V. Spitsyn et al., "Vapor Growth of Diamond on Diamond and Other Surfaces" *J. Cryst. Growth*, 52, 219-226 (1981).

6. N. Kikuchi et al., *Proc. 9th Symp. on ISIAT'85*, Tokyo, 233 (1985).
7. P.O.Joffreau et al., "Low-Pressure Diamond growth on High-Pressure Diamond Crystals Pressed onto Different Substrate" *J. Ref. Hard Metals*, 7[2], 92-97 (1988).
8. M.H. Grimsditch et al., *Phys. Rev. B* 18, 901 (1978).
9. Y.H.Lee et al., "Vapor Deposition of Diamond Thin Films on Various Substrates", *Appl. Phys. Lett.* 57(18), 1916-1918 (1990).
10. Engineering Properties of Selected Ceramic Materials, edited by J.F. Lynch et al., The American Ceramic Society Inc., Ohio, 1966.
11. Plenum Press Handbooks of High-Temperature Materials No.1 Materials Index, edited P.T.B. Shaffer, Plenum Press, New York, 1964.
12. M.Yoshikawa et al., "Characterization of Crystalline Quality of Diamond Films by Raman Spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* 55(25), 2608-2610 (1989).