

## HFCVD에 의한 증착압력 변화에 따른 Single Crystal Diamond 합성

김민수\* · 배문기\* · 김성우\*\* · 김태규†

\*부산대학교 나노융합기술학과, \*\*Adamant Namiki Precision Jewel Co., Ltd  
부산대학교 나노메카트로닉스공학과

### Synthesis of Single Crystal Diamond by Variation of Deposition Pressure by HFCVD

Min Su Kim\*, Mun Ki Bae\*, Seong-Woo Kim\*\*, Tae Gyu Kim†

\*Department of Nano Fusion Technology, Pusan National University, Busan 46241, Korea

\*\*Adamant Namiki Precision Jewel Co., Ltd., Adachi, 123-8511, Japan

Department of Nanomechatronics Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

**Abstract** Single crystal diamonds are in great demand in such fields as mechanical, electronic applications and optoelectronics. Large area single crystal diamonds are attracting attention in future industries for mass production and low cost. In this study, hot filament CVD (HFCVD) is used to grow large area single crystal diamond. However, the growth rate of large area single crystal diamond using HFCVD is known to be very low. The goal of this study is to use single crystal diamond substrates in HFCVD with methane-hydrogen gas mixtures to increase the growth rate of single crystal diamond and to optimize the conditions by analysing the effects of deposition conditions for high quality crystallinity. The deposition pressure, the ratio of  $\text{CH}_4 / \text{H}_2$  gas, the substrate temperature and the distance between the filament and the substrate were optimized. The sample used a  $4 \times 4$  ( $\text{mm}^2$ ) size single crystal diamond substrate (100), the  $\text{CH}_4 / \text{H}_2$  gas ratio was fixed at 5%, the substrate temperature was synthesized to about  $1000^\circ\text{C}$ . At this time, the deposition pressure was changed to three types of 50, 75, 85 Torr and deposited. Finally, optimization was investigated under pressure conditions to analyse the growth rate and quality of single crystal diamond.

(Received January 8, 2020; Revised January 17, 2020; Accepted January 22, 2020)

**Key words** : HFCVD(Hot Filament Chemical Vapor Deposition), Single crystal diamond, Deposition pressure

### 1. 서 론

다이아몬드는 뛰어난 기계적, 전기적 특성으로 인해 산업과 학계 모든 부분에서 큰 관심을받고 있다[1]. 화학기상증착(CVD) 기술의 개발이 증가함에 따라서, 다양한 CVD 기술을 이용한 다이아몬드 박막의 증착은 마이크로 일렉트로닉스, 마이크로 메카니즘, 광학 및 전자 재료 등에 대한 잠재적인 응용으로 인해 집중적인 연구 대상이 되었다[2]. 고품질 다이아몬드 막을 성장하기 위한 다양한 기술이 수많은 연구 그룹에 의해 연구되고 있으며, 증착기술의 수준도

나날이 향상되고 있는 실정이다. 단결정 다이아몬드의 합성은 보석분야인 랩 다이아몬드(Lab diamond) 뿐만 아니라 최근에 핫 이슈로 등장한 차세대 전력 반도체 분야에 많은 연구자들에 의해서 다이아몬드를 적용하려는 시도가 진행되고 있다. 단결정 다이아몬드는 열전도가 가장 우수하고 광학적, 기계적 물성이 우수하여 GaN, SiC 또는 AlN 기판상에 증착하여 최고의 열전도 효율을 달성하려는 시도가 진행되고 있다. 또한, 단결정 다이아몬드에 붕소(Boron)나 인(Phosphorus) 등의 도핑 원소를 첨가하여 직접 반도체 소자로 제작하여 응용하면 우수한 전력반도체

†Corresponding author. E-mail : [tgkim@pusan.ac.kr](mailto:tgkim@pusan.ac.kr)  
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

소자나 전극용 재료로 활용할 수가 있다. 다이아몬드는 기계적 광학적 특성이 우수하고 산이나 알칼리성 등의 내화학 특성이 우수한 장점이 있다. 기계적 목적을 위한 대면적 단결정 다이아몬드 결정에 관해서는, 고온고압(HPHT) 합성법[3]이 천연 다이아몬드에 대한 유일한 합성법으로 알려져 있다. 최근에는 단결정성, 고순도 및 도핑 가능성이 요구되는 전자 반도체 응용 분야와 관련하여 CVD법 성장에 의한 다이아몬드 합성이 주목받고 있다[4]. 플라즈마 CVD 합성법의 최근 추세는 성장 속도를 높이기 위해 메탄 함량을 높이는 동시에 더 높은 압력을 사용하는 방법이 제시되고 있다[5, 6]. 하지만 증착 시, 높은 성장률은 스테킹 결함으로 이어질 수 있다[7]. 더군다나, 플라즈마 CVD와 HPHT 방법은 반응기(진공 챔버)의 크기가 제한적이고, 이는 단일 공정에서 합성될 수 있는 다이아몬드의 기판 사이즈가 제한적이다. 최근 HFCVD(Hot filament chemical vapor deposition)으로 단결정 다이아몬드를 성장시킨 연구 결과가 보고되었다[8]. 이 HFCVD 방법은 반응기의 크기는 사실상 제한이 없다. 균질의 다결정 다이아몬드 코팅의 대면적 증착은 이미 산업계에서도 절삭공구 등의 코팅용으로 많이 적용되고 있다. HFCVD법은 대면적 증착영역에서 동시에 많은 양의 다이아몬드를 합성할 수 있을 것으로 예상하고 있다. 이는 HFCVD의 일반적인 중간정도의 성장률에서도 경제적인 다이아몬드 생산의 새로운 방법이 될 것으로 예상된다. 또한, 이러한 중간 정도의 성장률은 적층 결함의 유발이 적음으로 다이아몬드의 고품질을 기대할 수 있다. 지금까지 대부분의 단결정 다이아몬드의 합성은 마이크로파(Microwave) CVD법을 이용하여 합성하고 있다. 하지만 이 방법은 반응기내의 플라즈마마크기를 대면적으로 하는 기술적 한계가 있기 때문에 대면적, 대량증착에는 한계가 있는 것이 사실이다.

본 연구에서는 HFCVD법으로 대면적 단결정다이아몬드 합성을 위한 시도로 단결정 다이아몬드 합성을 위한 다양한 변수에서 증착압력을 변화하여 그 특성을 조사하고자 하였다. 단결정 다이아몬드를 합성하기 위해서는 기판의 선정이 매우 중요하다. 단결정 다이아몬드는 호모에피택셜 성장을 하기 때문에 단결정 다이아몬드 기판을 사용하게 된다.

따라서 본 연구에서는 HFCVD법으로 단결정 다이

아몬드를 증착하고 진공압력, 방전전력 및 가스분압 등의 합성조건을 확립하고 증착된 단결정 다이아몬드에 대해서 결정성 및 성장률 등에 대해서 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에 사용된 다이아몬드 기판은 치수가 4 mm×4 mm(100) 크기인 단결정 다이아몬드 기판을 사용하였다. 이 기판은 헤테로에피택시 성장법에 의해서 단결정 다이아몬드로 증착되었다. 상용으로 판매되는 다이아몬드 기판(Kenzan Diamond® substrate(100))을 Adamant Namiki Precision Jewel Co., Ltd. 에서 제공받아 호모에피택시 성장법으로 실험을 수행하였다[9, 10]. 필라멘트의 온도는 1900-2200°C로 가열하였고, 기판온도는 900-1000°C에서 유지시켰다. 플라즈마증착조건과 HFCVD 장비의 세부사항은 Table 1에 나타내었다. 필라멘트는 직경 0.5 mm인 텅스텐 와이어를 사용하였다. 필라멘트와 graphite 기판사이의 거리는 약 30-35 mm로 설정하였고, 기판위에 평행하고 균일하게 고정하여 증착 시 텅스텐 와이어가 적절한 인장력을 유지하도록 지그장치를 사용하였다. 또한,  $\phi 300$ 의 기판에 균일한 온도 분포가 잘 유지될 수 있도록 하였다. 호모에피택시 증착실험은 증착압력을 3가지 조건으로 변경하여 실험을 진행하여 압력에 따른 단결정 다이아몬드의 특성을 조사하였다. 헤테로에피택시 성장법에 의해 성장한 4 mm×4 mm 크기에 (100) 구조를 갖는 단결정 다이아몬드 기판상에 증착실험을 진행하였다. 증착을 진행하기 전, 불순물을 제거하기 위해서 샘플들을 아세톤, 에탄올로 각각 5분 동안 초음파 세척을 실시하였다. 증착압력은 50 Torr, 75 Torr, 85 Torr로 변화하였으며,  $CH_4/H_2$  비율 5%, 기판온도 약 1000°C로 5시간 동안 증착하였다. 단결정 다이아몬

**Table 1.** Deposition conditions of single crystal diamond by HFCVD

Conditions	Values
The ratio of $CH_4$ to $H_2$	5%
Pressure (Torr)	50, 75, 85
Graphite substrate (°C)	1,000
Filament temperature (°C)	2000 ±100

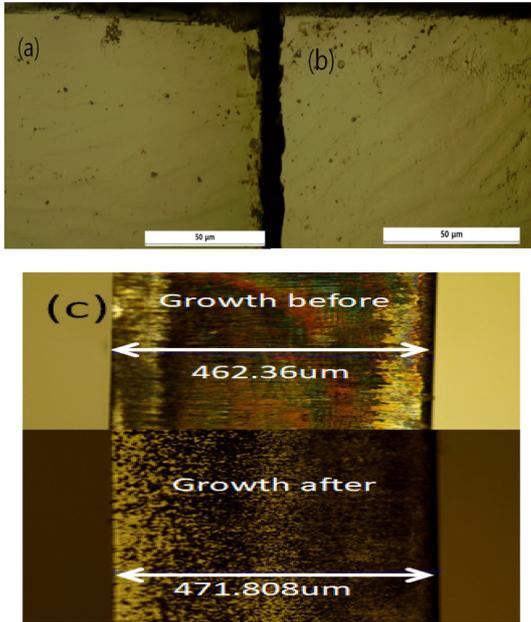


Fig. 1. OEM images of HFCVD single crystal diamond at 50 Torr pressure.

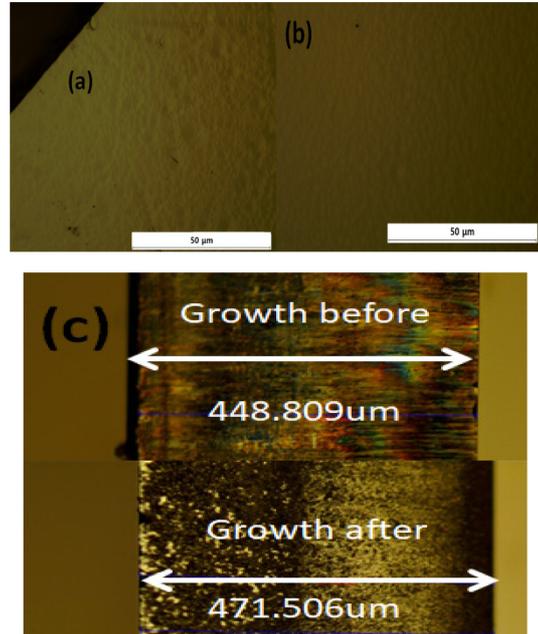


Fig. 2. OEM images of HFCVD single crystal diamond at 75 Torr pressure.

드 성장 표면은 OEM 현미경을 1000배율로 표면을 분석하고 Grain 형상 및 두께를 정밀 관찰하였다. 다이아몬드의 품질은 라만분광 분석을 통하여 실시하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

HFCVD 진공증착 시스템에서 증착압력을 50, 75, 85 Torr로 3가지로 변경하여 단결정 다이아몬드를 증착하였다. Fig. 1은 50 Torr 압력 조건에서 다이아몬드를 성장시켰을 때 OEM 이미지와 성장 전과 후의 두께를 비교하여 성장률을 분석한 결과를 나타낸 사진이다. OEM 이미지 사진에서, 50 Torr의 증착압력 조건에서 증착하여 단결정 다이아몬드를 성장시켰을 때, 물결모양의 grain 형상을 관찰할 수 있으며, 이는 다이아몬드 샘플에 단결정 다이아몬드(single crystalline diamond)가 성장되었음을 알 수 있는 결과이다[7]. 하지만 샘플의 모서리(edge) 부분에는 약간의 다결정 다이아몬드(polycrystalline diamond)가 성장되고, 불순물 또한 발생하였다. Fig. 1의 (c)는 단결정 다이아몬드의 성장 전과 후의 막 두께를

비교한 것으로 5 hr 동안 약 9.5 um 두께로 성장되었음을 확인할 수 있었다. 1.9 um/hr의 두께로 성장된 것을 알 수 있었다.

Fig. 2는 75 Torr 압력 조건에서 다이아몬드를 성장시켰을 때 OEM 이미지 사진과 성장 전과 후의 두께를 비교하여 성장률을 분석한 결과이다. Fig. 2의 (a), (b)의 OEM 사진에서 75 Torr의 진공압력 조건에서 증착하여 다이아몬드를 성장시켰을 때, grain의 크기가 크고 깨끗하게 단결정 다이아몬드가 잘 성장된 것을 관찰할 수 있었다. 모서리(edge) 부분에서도 다결정 다이아몬드가 거의 성장하지 않았고 균일하게 단결정 다이아몬드가 전체적으로 잘 성장하였다. Fig. 2의 (c)는 성장 전과 후의 다이아몬드의 두께를 비교하여 나타내었고, 5시간 동안 약 22.7 um의 막 두께로 성장하였다. 시간당 박막 성장률은 4.54 um/hr가 됨을 알 수 있었다.

Fig. 3은 85 Torr 진공압력 조건에서 단결정 다이아몬드를 성장시켰을 때 OEM 이미지와 성장 전과 후의 막 두께를 비교하여 성장률을 분석한 결과이다. Fig. 3의 (a), (b)의 OEM 이미지 사진을 보면 85 Torr의 증착압력 조건에서 증착하여 단결정 다이아몬드를

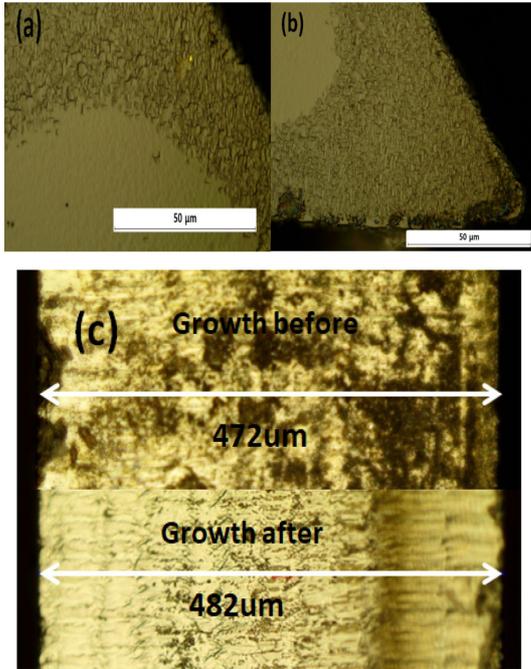


Fig. 3. OEM images of HFCVD single crystal diamond at 85 Torr pressure.

성장시켰을 때, 기판의 내부에서는 물결 모양의 단결정 다이아몬드 grain을 관찰할 수 있었지만, 모서리 부분에는 많은 양의 다결정 다이아몬드가 성장되었음을 확인할 수 있었다. 이는 진공압력의 차에 의해서 단결정 다이아몬드 생성에 중요한 변수가 됨을 알 수 있었다. 진공압력의 증가로 인하여 가스분압 및 기판온도에 영향을 미쳤을 것으로 판단된다. Fig. 3의 (c)는 성장 전과 후의 다이아몬드 막의 두께를 비교한 것이다. 5시간 동안 약 10 μm의 두께로 성장하였고, 성장률은 2 μm/hr이 됨을 알 수 있었다.

Fig. 4는 증착압력의 변화에 따른 라만분광분석 결과이다.

증착압력 50 Torr과 75 Torr에서는 전형적인 다이아몬드 피크인  $1332\text{ cm}^{-1}$ 에서 단결정 다이아몬드 피크( $sp^3$ )만 관찰되었고 증착압력 85 Torr에서는 단결정 다이아몬드 피크와  $1580\text{ cm}^{-1}$ 인 그래파이트 피크( $sp^2$ )가 혼재된 것을 알 수 있다. 이상의 결과에서 HFCVD 법으로도 증착압력과 방전전력 및 제반 실험 조건을 확립하면 단결정 다이아몬드를 성장시킬 수 있음을 확인 할 수 있었다. Fig. 5는 증착압력 조건에

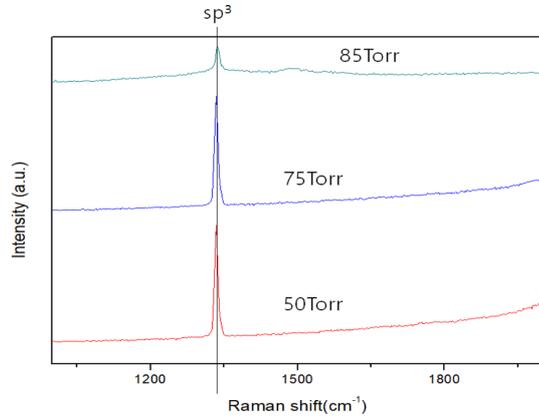


Fig. 4. Raman spectrum results according to the change of vacuum pressure.

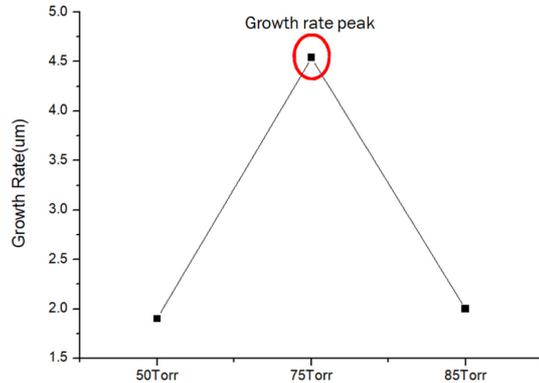


Fig. 5. Comparison of growth rate according to deposition pressure.

따른 다이아몬드 막의 성장률을 나타낸 그래프이다.

Fig. 5의 결과에서 알 수 있듯이 증착압력이 75 Torr까지는 증가하나 85 Torr에서는 다시 성장 속도가 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 증착압력이 증가함으로 인해 다결정 다이아몬드 형태로 변하면서 성장률도 오히려 감소함을 알 수 있었다. 따라서 증착압력이 75 Torr 조건에서 최적의 단결정 다이아몬드가 성장하는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 마이크로와 CVD법의 단결정 다이아몬드 성장률은 이보다 훨씬 더 빠른 성장률을 가진다는 최근 연구결과가 보고되고 있다. 따라서 HFCVD법으로 단결정 다이아몬드를 대면적 그리고 대량 증착을 위해서는 증착률을 향상시킬 수 있는 다양한 방법의 연구가 필요할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

HFCVD법에서 단결정 다이아몬드를 성장시키고자 할 때, 다이아몬드의 성장속도와 품질에 대해 증착압력, 메탄농도, 기판온도 등의 증착 조건은 다이아몬드의 성장에 상당한 영향을 미치게 된다. 단결정 다이아몬드의 성장속도를 높이고, 고품질로 성장시키기 위해 증착압력, 메탄농도, 기판온도에 대한 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 증착압력을 변화하여 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 증착압력 75 Torr, 메탄농도 5%, 필라멘트와 Graphite 기판간의 거리 30-35 mm에서 단결정 다이아몬드가 가장 높은 성장속도를 보였고, 기판의 모서리 부분에도 단결정 다이아몬드가 생성되지 않고 기판 전체에 균일한 단결정 다이아몬드가 성장된 것을 확인 할 수가 있었다.

2. 단결정 다이아몬드를 합성하기 위해서 적절한 기판소재의 선정과 증착조건(압력, 메탄 농도, 필라멘트와 Graphite 기판간의 거리)을 변경하는 반복실험을 진행하여 최적의 증착조건을 구하였고, 이 증착조건을 통해 향후 HFCVD를 이용한 대면적 단결정 다이아몬드를 성장시킬 수 있는 기반을 제공하였다.

#### References

1. A. Gicquel, K. Hassouni, F. Silva, and J. Achard : *Curr. Appl. Phys.*, **1** (2001) 479.
2. Wang, Tao, et al. : *Diamond and Related Materials* **13**(1) (2004) 6-13.
3. J. Isberg, J. Hammersberg, D. J. Twitchen, and A. J. Whitehead : *Diamond and Related Materials*, **13**(2) (2004) 320.
4. L. Fengnan, Z. Jingwen, W. Xiaoliang, Z. Minghui and W. Hongxing : *Crystals* **7** (2017) 114.
5. C. S. Yan, Y. K. Vohra, H. -K. Mao, and R. J. Hemley : *Applied Physical Sciences*, **99**(20) (2002) 12523.
6. T. Bauer, M. Schreck, H. Sternschulte, and B. Stritzker : *Diamond and Related Materials*, **14**(3-7) (2005) 266.
7. S. Schwarz, C. Rottmair, J. Hirmke, S. Rosiwal, and R. F. Singer : *Journal of Crystal Growth*, **271** (2004) 425.
8. U. Lommatzsch, E. H. Wahl, T. G. Owano, C. H. Kruger, and R. N. Zare : *Chemical Physics Letters*, **320** (2000) 339-44.
9. H. Aida, K. Koyama, K. Ikejiri, and S. W. Kim : *United State Patent*, US 20160237592A1 (2016).
10. H. Aida et al. : *Appl. Phys. Express* **9** (2016) 035504.