

Si 기판의 소성변형 효과 보정에 의해 개선된 곡률측정법을 이용한 CVD 다이아몬드 박막의 잔류응력 평가

鄭增鉉 · 金龍協* · 白泳俊** · 權東一

서울대학교 재료공학부
*서울대학교 기계항공공학부
**한국과학기술연구원 박막기술연구센터

Residual Stress Evaluation through Improved Curvature Method by Considering Plastic Deformation Effect of Substrate in CVD Diamond Film

Jeung-hyun Jeong, Yong Hyup Kim*, Young-Joon Baik** and Dongil Kwon

School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

**Thin Film Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

Abstract : Residual stresses present in diamond films produced by the CVD process often cause cracking and bowing of films, and then degrade product quality. To discuss the causes of bowing and cracking, the measurement and mechanical analyses of residual stresses are very important in diamond film research. Of the residual stresses, the intrinsic stress is one of the most important research topics because its effect on bowing of a free standing diamond film is strong even for its small magnitude. Quantification of the intrinsic stress is limited because high-temperature plastic deformation of Si substrate enlarges the substrate bending. In this study, an analytical model is proposed to obtain the initial intrinsic stress without contribution of the plastic deformation of the substrate. This new model in which the plastic deformation of Si is considered was developed using elastoplastic beam theory and diamond etching technology. In the model, the plastic deformation of Si is given by plastic curvature of substrate measured after removing the diamond film. The experiment is performed on diamond films deposited by microwave plasma assisted CVD. The results show that the overestimated intrinsic stress can be compensated successfully through the new model, which is consistent with that by Raman spectroscopy. The effects of film thickness and deposition temperature on residual stress is discussed in terms of microstructural change of diamond film.

(Received August 7, 2000)

Key words : Diamond film, Residual stress, Plastic deformation, Diamond etching, Nondiamond phase, Stress gradient.

1. 서 론

다이아몬드는 독특한 결정구조로 인해 매우 우수한 기계적, 광학적, 열적, 전기적 특성을 가지고 있기 때문에 산업적 응용을 위한 많은 관심의 대상이 되어 왔다. 즉, 현존하는 어떠한 재료보다 높은 경도와 탄성계수 및 윤활성능을 지니고 있기 때문에 고강도 내구성이 요구되는 분야로의 응용을 위한 연구가 진행되고 있다. 또한 높은 전기열연성과 높은 열전도율을 함께 지니고 있기 때문에, 높은 발열량으로 인한 열하중 및 쇼크가 심각한 고집적 반도체 부품 소재로의 활용이 기대되고 있다. 특히, 열문제가 심각한 MCM 패키지 또는 우수한 탄성 특성이 요구되는 SAW 디바이스로의 응용을 위해 다이아몬드 웨이퍼의 개발 연구가 진행되고 있다¹⁾.

다이아몬드의 상업적 응용을 위한 경제성을 확보하기 위해서 현재는 CVD 법에 의한 다결정 막형태의 다이아몬드 웨이퍼 개발이 주로 행해지고 있다. 그러나 1000°C 정도의 고온에서 공정이 이루어지는 다이아몬드 막에 증착 순간에

형성되는 고유응력과 증착온도에서 상온으로의 냉각 중 발생하는 열응력과 같은 잔류응력에 의해 웨이퍼의 휨 또는 파괴 문제가 심각하기 때문에 성공적인 웨이퍼 개발에 가장 큰 장애물로 작용하고 있다. 웨이퍼의 파괴는 주로 냉각 중 막과 기판 사이의 열팽창계수의 차이에 의해서 생성되고 열전도도 및 탄성계수에 의해서 결정되는 열응력에 의한 응력 집중과 불균일한 온도 분포 때문에 발생하기 때문에 최적의 설계특성을 갖는 기판재료의 선택에 의해서 제어될 수 있다²⁾. 그림 1에서 보는 바와 같은 휨 현상은 인장잔류응력의 존재시에 나타나는 전형적인 모습으로서, 증착 도중 고유응력에 의한 기판의 굽힘과 같은 기하학적 형태 변화와 막 내부 고유응력의 두께 방향 기울기로 인한 굽힘 모멘트에 의해서 발생하는 것으로 판단되고 있다. 막내 응력 기울기는 계면에서의 비다이아몬드 상 및 탄소화합물의 형성과 같은 미세구조적 요인과 증착 도중 기판의 연속적인 굽힘과 같은 기계적 요인에 의해서 영향을 받기 때문에, 이상의 설명과 같은 웨이퍼 휨 현상도 적절한 기판재료의 선택을 통해 제어될 수 있다. 그런데, 파괴와 휨 현상은 각각 열응력과 고유 응

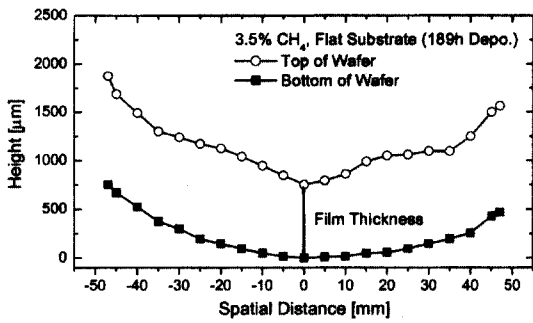


Fig. 1. Experimental evidence of bowing of CVD-processed diamond wafer.

력에 의해서 지배적인 영향을 받기 때문에, 이상과 같은 분석을 뒷받침 하기 위해서는 계산 가능한 열응력과 함께 고유응력의 독립적 평가가 필요하다.

박막의 잔류응력 평가를 위해서 박막의 증착 후에 잔류응력으로 인한 기판의 굽힘을 측정 한 후 식 (1)과 같은 Stoney 모델 또는 Brenner-Senderoff 모델(박막의 강성을 무시할 수 없는 경우에 사용된다)을 사용하여 응력을 계산하는 기판 곡률 측정법과 박막의 격자상수 변화를 측정하여 잔류응력을 계산하는 x-선 회절법이 일반적으로 사용된다. 다이아몬드의 경우에는 라만 분광법에 의한 잔류응력의 평가도 널리 사용되고 있다^{3,4,5)}.

$$\sigma_{\text{residual}} = \frac{\bar{E}_s d^2}{6rt} f(R, t/d) \quad (1)$$

$f(R, t/d)$

$$= \begin{cases} 1 & \text{for Stoney model} \\ 1 + (4R - 1) \frac{t}{d} & \text{for Brenner-Senderoff model} \end{cases}$$

E_s, E_f : 기판 및 박막의 탄성계수

v_s, v_f : 기판과 박막의 포아송비

d, t : 기판 및 박막의 두께

r : 기판의 곡률반경

$\bar{E} = E / (1 - \nu)$ $R = \bar{E}_f / \bar{E}_s$

이때, 다이아몬드와 열팽창계수가 비슷한 Si 기판을 사용함으로써 열응력의 형성을 최소화하여 고유응력의 정확한 평가를 피하고 있다⁶⁾. 그러나, 이 경우에 다이아몬드는 1000°C 정도의 높은 온도에서 증착이 이루어지는 반면, Si은 녹는점

이 1410°C로서 상대적으로 낮아서 증착도중에 Si 기판의 소성변형이 발생하여 잔류응력의 평가가 부정확해지는 문제점이 발생한다^{7,8)}.

이와 같은 박막의 고온 증착시 기판의 굽힘변형에 미치는 기판 소성변형의 효과는 그림 2와 같이 도식적으로 나타낼 수 있다. 기판의 굽힘을 유발하는 초기의 박막 고유응력은 그림 2(a)와 같이 정의할 수 있으며, 기판의 굽힘에 따른 박막과 기판의 응력완화는 그림 2(b)와 같은 굽힘응력의 중첩을 통해 반영함으로써 최종적인 응력상태는 그림 2(c)와 같이 표현된다. 이때, 기판에서 소성변형이 일어나면 그림 2(c)와 같은 응력의 크기가 기판의 항복강도에 의해 제한된다. 그런데, 곡률이 변하지 않은 상태에서는 제한되는 응력의 인장 및 압축성분이 동일하지 않기 때문에, 전체적인 힘의 평형을 유지하기 위해서 기판의 곡률이 더 커지고 중립선의 위치(y_N)가 변하게 된다. 따라서 기판이 소성변형되면 박막의 잔류응력에 의해서 탄성 상태일 때에 비해 더 큰 기판 곡률이 유발되기 때문에, 식 (1)의 탄성모델을 적용할 경우에는 잔류응력이 과대 평가된다. 뿐만 아니라, 기판의 소성변형에 의해서 기판곡률이 더 커지면 그림 2(d)에서 보는 바와 같이 박막에서의 응력완화가 더 커지기 때문에 x-선 회절법이나 라만분광법을 이용하는 경우에는 잔류응력이 과소평가되는 문제가 발생한다.

따라서 본 연구에서는 곡률 측정법을 이용하여 기판의 곡률로부터 응력을 평가하는데 있어서 기판의 소성변형을 고려하여 보정함으로써 보다 정확한 고유잔류응력의 평가가 가능한 응력측정 모델을 제시하였다.

2. 이론적 해석

본 모델에서는 그림 2(d)의 응력상태를 모델링하여 그림 2(a)의 초기 고유응력상태를 예측하였다. 응력상태를 정의하는데 있어서 그림 2(b)의 굽힘응력은 빔이론에서 흔히 사용되는 변형률 연속성 개념에 입각한 것이며 기판의 곡률(κ)과 중립선(y_N)으로부터 나타낼 수 있다. 일반적으로 빔이론에서는 중립선의 위치를 힘평형 관계식으로부터 간단히 구할 수 있다. 그러나, 그림 2(d)와 같이 소성변형이 존재하는 경우에는 소성변형으로 인한 기판의 응력상태 변화로 중립선의 위치에 대한 정의가 모호하다. 따라서 본 모델에서는 변형률을 정의하는데 있어서 중립선을 정의하지 않고 식 (2)와 같이 기판 밀면의 변형률(ϵ_0)과 기판곡률(κ)을 이용하여 변형률을 나타내었다.

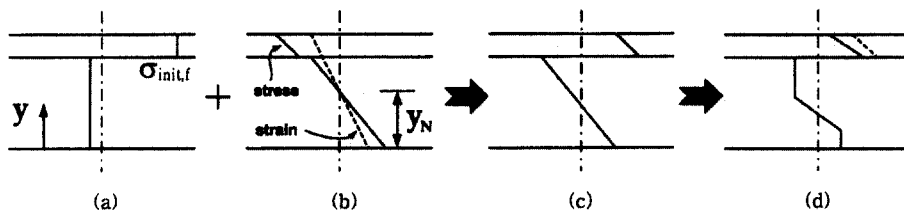


Fig. 2. Effect of plastic deformation on in-plane stress state during substrate bending; (a) initial residual stress state (tensile residual stress of film), (b) bending strain and stress, (c) stress state before plastic deformation and (d) after plastic deformation.

$$\epsilon = \epsilon_0 - \kappa y \quad (2)$$

이와 같은 굽힘 변형을 정의하여 그림 2(d)에서 나타난 박막과 기판의 응력상태를 탄성계수의 도입과 초기 고유응력의 중첩으로 다음 식 (3)과 같이 나타내었다. 이때, 식 (2)와 같은 개념으로 변형률을 정의하기 위해서는 증착 당시의 기판의 곡률이 필요하므로, 박막 제조 후 측정된 기판의 곡률을 겉보기 곡률(κ_{ap})이라고 정의하고 이를 이용하였다. 그러나, 겉보기 곡률은 냉각 중 열응력에 의한 기판굽힘이 포함된 값이기 때문에, 열응력에 의한 기판의 곡률을 보정해야 한다. 결국, 응력상태는 기판밀면의 변형률(ϵ_0), 기판의 항복강도(σ_{ys}) 그리고 초기 박막 잔류응력($\sigma_{init,f}$)의 미지수로 이루어진 식 (3)과 같이 수식화된다.

$$\sigma_r(y) = \bar{E}_f[\epsilon_0 - (\kappa_{ap} - \kappa_{th})y] + \sigma_{init,f} \quad d < y < d+t \quad (3a)$$

$$\sigma_s(y) = \begin{cases} -\sigma_{ys} & b < y < d \\ \bar{E}_s[\epsilon_0 - (\kappa_{ap} - \kappa_{th})y] - \sigma_{init,f} \frac{t}{d} & a < y < b \\ \sigma_{ys} & 0 < y < a \end{cases} \quad (3b)$$

기판의 소성변형으로 응력이 제한되는 영역 a와 b는 다음과 같은 과정을 통해 ϵ_0 , σ_{ys} , $\sigma_{init,f}$ 의 함수로 주어지므로 추가적인 미지수로서의 역할을 하지는 않는다.

$$\sigma_s(a) = \bar{E}_s[\epsilon_0 - (\kappa_{ap} - \kappa_{th})a] - \sigma_{init,f} \frac{t}{d} = \sigma_{ys} \quad (4a)$$

$$\sigma_s(b) = \bar{E}_s[\epsilon_0 - (\kappa_{ap} - \kappa_{th})b] - \sigma_{init,f} \frac{t}{d} = -\sigma_{ys} \quad (4b)$$

그림 2(d)를 나타내는 식 (3)에서 정의한 응력상태로부터 기판의 소성변형효과를 배제한 초기의 고유응력($\sigma_{init,f}$)을 얻기 위해서는 ϵ_0 , σ_{ys} , $\sigma_{init,f}$ 의 미지수에 대한 해법을 구하여야 한다. 수학적으로 3개의 방정식을 도출해야만 3개의 미지수를 구하는 것이 가능하다. 먼저 2개의 방정식은 식 (3)의 응력상태가 힘 평형 방정식과 모멘트 평형 방정식을 만족시키는가를 검토함으로써 얻을 수 있다. 따라서 각각 힘 평형과 모멘트 평형으로부터 식 (5)와 (6)을 얻을 수 있다.

$$\int_0^d \sigma_s(y) dy + \int_d^{d+t} \sigma_r(y) dy = 0 \quad (5)$$

$$\int_0^d \sigma_s(y) y dy + \int_d^{d+t} \sigma_r(y) y dy = 0 \quad (6)$$

다음으로 또 하나의 방정식을 얻기 위해서 박막의 제거를 통한 기판의 소성변형의 크기에 대한 측정이 필요하다. 박막을 제거하면 그림 3(b)처럼 전체적인 힘평형과 모멘트 평형이 깨어지기 때문에, 기판은 수축과 함께 굽힘곡률의 완화가 일어난다. 이와 같은 과정을 먼저 힘평형을 유지하기 위한 기판의 수축과 이후 기판의 굽힘곡률 완화가 단계적으로 일어난다고 가정함으로써 수식화하였다.

$$w \cdot d - \int_0^{d+t} \{ \bar{E}_f[\epsilon_0 - (\kappa_{ap} - \kappa_{th})y] + \sigma_{init,f} \} dy = 0 \quad (7)$$

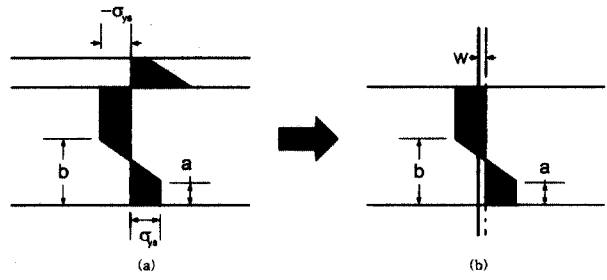


Fig. 3. Stress state (a) limited by plastic deformation of substrate and (b) changed by film etching.

그 결과 그림 3(b)에서 처럼 기판의 수축에 따른 전체적인 응력의 변화량 w 를 식 (7)과 같이 얻었으며, 기판의 수축에 의해 변화된 응력상태에 기반하여 식 (8a)와 같이 굽힘곡률 완화를 위한 완화모멘트 M_{relax} 를 수식화하였다. 이때 방정식의 완성을 위해서 완화모멘트의 측정치가 필요하며, 이 값은 박막의 제거 후 기판의 잔류곡률 κ_{pl} (소성곡률)을 측정함으로써 박막의 제거에 따른 기판곡률의 변화량으로부터 식 (8b)와 같이 얻을 수 있다.

$$M_{relax} = \int_0^d (\sigma_s(y) + w) y dy \quad (8a)$$

$$M_{relax} = \frac{\bar{E}_s d^3}{12} [(\kappa_{ap} - \kappa_{th}) - \kappa_{pl}] \quad (8b)$$

최종적으로 식 (8a)와 (8b)를 등치시킴으로써 마지막 방정식을 얻을 수 있다. 따라서, 식 (5), (6)과 (8)의 방정식을 이용하여 식 (3)의 미지수 3개에 대한 해를 얻을 수 있다.

그런데, 서론에서 설명한 바와 같이 고유응력을 구하기 위해서 본 연구에서는 증착온도(T_D)에서 상온(T_R)으로의 냉각시 발생하는 열응력에 의한 기여를 열곡률로 반영하여 보정하였다. 이때, 열곡률 κ_{th} 는 그림 4와 같은 열응력이 가해지는 상태에 대해 식 (9)와 같은 힘평형과 식 (10)과 같은 모멘트 평형 관계식을 세움으로써 계산할 수 있다.

$$\int_{T_D}^{T_R} \alpha_f dT + \frac{F}{tE_f} = \int_{T_D}^{T_R} \alpha_s dT - \frac{F}{dE_s} \quad (9)$$

α_f, α_s : 박막과 기판의 열팽창계수
 F : 박막과 기판 사이의 열팽창 차이에 의한 힘

$$F \cdot \frac{t+d}{2} = \bar{E}_s I_C \kappa_{th} \quad (10)$$

$$I_C = \frac{R(t+d)^4 - (d^4 - Rt^4)(R-1)}{12(d+Rt)}$$

κ_{th} : 열응력에 의한 기판곡률(열곡률)

Fig. 4. Thermal stress applied to film and substrate.

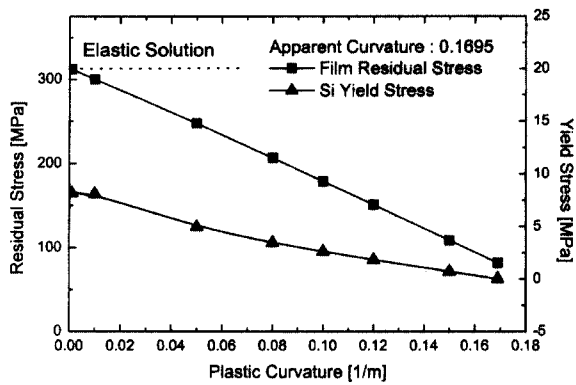


Fig. 5. Behavior of model solution with variation of plastic curvature at fixed apparent curvature.

이상의 관계식으로부터 아래 식 (11)과 같이 열응력에 의한 기판의 곡률 기여량을 기판 및 박막의 열팽창계수, 탄성계수 및 두께비로부터 얻을 수 있다.

$$K_{th} = \frac{t+d}{2I_c E_s} \frac{t \bar{\epsilon}_f \int_{T_D}^{T_R} (\alpha_s - \alpha_f) dT}{1 + R \cdot t/d} \quad (11)$$

본 모델을 사용하여 구한 고유응력 및 기판 항복강도의 계산예를 그림 5에 도시하였다. 해의 건전성을 검토할 목적으로 겉보기 곡률과 열응력에 의한 곡률은 동일하게 설정한 상태에서 소성곡률의 변화에 따른 고유응력과 항복강도의 변화를 구하였다. 정성적으로 설명하면, 겉보기 곡률은 잔류응력과 함께 기판의 소성변형의 정도에 의해 결정되기 때문에 소성곡률은 겉보기 곡률에 미치는 기판의 소성변형의 기여 정도를 의미한다고 할 수 있다. 즉, 소성곡률이 없다면 기판의 소성변형이 없기 때문에 해는 완전 탄성해와 동일해야 할 것이다. 또한 소성곡률이 커지면 겉보기 곡률에 대한 소성변형의 기여가 커지기 때문에, 상대적으로 초기 잔류응력의 크기는 작아지고 기판의 항복강도는 더 낮아지는 것으로 예측할 수 있다. 그림 5의 결과는 이와 같은 예측을 정확히 나타내고 있어서 제안된 모델의 타당성을 입증하는 중요한 근거가 된다.

3. 실험 방법

다이아몬드 박막의 증착

다이아몬드 박막을 다이아몬드 파우더를 이용하여 시딩(seeding)한 200 μm 두께의 (100) Si 기판 위에 마이크로웨이브 플라즈마 CVD (MPACVD)를 사용하여 CH₄와 H₂ 가스 분위기하에서 증착하였다. 초기 진공은 9 × 10⁻⁴ Torr로 하였으며 총 300 sccm의 기체유량하에서 100 Torr의 진공에서 증착되었다. 두 종류의 다이아몬드 박막시편을 증착하였다. CH₄/H₂를 10%로 한 상태에서 4000 W의 마이크로웨이브 전원을 사용하여 증착온도 950°C에서 증착시간을 달리 함으로써 박막의 두께를 변화시켰다. 다음으로는 CH₄/H₂를 6%로 하여 챔버 압력을 95 Torr와 150 Torr 범위에서 마이크로웨이브 전원을 3500 W에서 4700 W 까지 변화시킴으로

써 증착온도를 750°C에서 1050°C 까지 달리한 후 각각 동일시간 동안 증착하였다. 온도는 pyrometer를 이용하여 측정하였으며, 박막두께는 시편의 단면을 SEM으로 관찰하여 측정하였다.

다이아몬드 박막 및 기판의 에칭

다이아몬드 박막의 에칭은 O₂와 Ar을 1:4의 혼합비로 흘리면서 RF 마크네토크를 이용한 플라즈마에 의해 이루어 지는데, 플라즈마에 의한 다이아몬드 표면의 스피터링과 산소에 의한 산화반응을 통해 다이아몬드가 제거된다. 에칭속도는 6 μm/h 정도이다. 또한, 다이아몬드 자유막을 얻기 위한 Si 기판의 제거공정은 상온의 HNO₃(65):HF(25):CH₃COOH(10) 혼합용액에 의한 에칭을 통해 이루어진다.

잔류응력의 평가 및 열응력의 계산

잔류응력의 평가를 위해서, 기판의 곡률은 25 mm (W) × 25 mm (L) × 200 μm (T) Si 기판에 증착한 다이아몬드 박막에 대해서 Tencor사의 FLX2320 모델을 사용하여 레이저 빔이 시편을 중앙을 스캔하도록 하고 5회 이상 측정·평균하였다. 응력계산모델에서 요구하는 소성곡률은 플라즈마 에칭에 의해 다이아몬드 박막을 제거한 후 기판의 곡률을 측정함으로써 얻었다. 또한, 0.05 cm⁻¹의 분해능을 갖도록 설정한 마이크로 라만장치를 이용하여 기판의 소성변형효과를 억제하기 위해 3 mm 두께의 Si 기판에 증착한 다이아몬드 박막의 라만산란정보를 얻음으로써 잔류응력을 평가하였다.

Si에 증착한 다이아몬드 박막에 생성되는 열응력을 계산하기 위해 필요한 각 재료의 열팽창계수는 온도 의존적인 거동을 보인다. 다이아몬드와 Si의 열팽창계수는 이미 발표되어 있는 문헌의 자료⁹⁾를 이용하여 스플라인 내삽함으로써 각 온도별 자료를 얻을 수 있었다. 이때, 계산에 사용된 다이아몬드 박막의 탄성계수와 포아송비는 기존의 문헌자료에서 제시된 값인 1,000 GPa과 0.2를 이용하였다¹⁰⁾. (100) Si 기판은 문헌에서 제시된 130 GPa과 0.27을 사용하였다¹¹⁾.

4. 결과 및 고찰

기판곡률 측정법과 라만 분광법에 의한 잔류응력의 측정

그림 6은 증착온도를 달리하여 증착한 시편군과 박막두께를 달리한 시편군에 대해서 각각 측정된 세 가지 종류의 기판곡률, 즉, 증착 직후의 기판곡률인 겉보기곡률 K_{ap} 과 열응력에 의한 열곡률 K_{th} , 그리고 다이아몬드 박막을 제거하고 난 후 측정된 기판의 소성곡률 K_{pl} 을 각각 나타내고 있다. 겉보기 곡률은 박막두께 및 증착온도가 증가할수록 증가하는 경향을 보이며, 증착온도가 850°C 미만인 경우를 제외하고는 박막의 성장면에서 볼 때 오목한 변형이므로 다이아몬드 박막에는 인장잔류응력이 생성됨을 알 수 있다. 증착온도 850°C 미만의 경우에도 겉보기 곡률의 결과만으로부터 압축응력을 갖는다고 단정할 수는 없다. 증착 후 냉각에 의한 열응력은 압축응력을 나타내고 있기 때문에 박막의 고유응력을 평가하기 위해서는 열응력 효과를 정확히 반영하여야 한다. 기존의 연구결과에서는 기판의 굽힘과는 상관없이 식

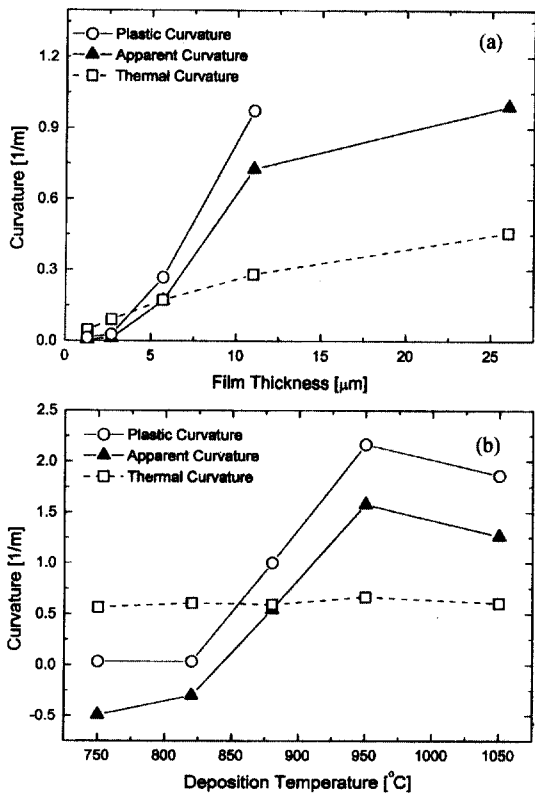


Fig. 6. Variations of three curvatures κ_{ap} , κ_{th} , κ_{pl} (a) with film thickness and (b) with deposition temperature.

(12)와 같이 열응력 σ_{th} 을 독립적으로 계산하여 걸보기 곡률로부터 계산된 잔류응력을 보정함으로써 고유응력을 구하는 방법이 이용되었다. 그러나, 식 (12)는 기판의 강성이 매우 커서 기판의 변형을 무시할 수 있는 경우에 적용할 수 있는 반면, 기판곡률 측정법처럼 기판이 휘어진 경우에는 정확한 열응력의 고려가 불가능하다. 이때에는 식 (14)로 계산할 수 있는 열구동 응력으로 인한 곡률을 계산하여 걸보기 곡률을 보정한 후 ($\kappa_{ap} - \kappa_{th}$) 응력해석모델로부터 고유응력을 계산할 때 정확한 결과를 얻을 수 있다(식 (12)는 잠재적인 열응력의 크기를 의미하는 것이며, 실제로는 기판의 굽힘에 의한 응력 완화로 식 (12)의 계산값보다는 작은 열응력이 형성되기 때문에, 지금부터는 식 (12)에 의한 값을 열구동 응력으로 정의하고 박막에 형성되는 열응력과 구분하기로 한다).

$$\sigma_{th} = E_f \int_{T_D}^{T_R} (\alpha_s - \alpha_f) dT \quad (12)$$

이를 위해 열구동 응력에 의한 기판의 곡률을 각 시편에 대해 식 (11)을 이용하여 계산하였고 그 결과를 그림 6에서 나타내었다(압축 열구동응력으로 인한 곡률은 걸보기 곡률과 반대의 부호를 나타내지만, 본 논문에서는 표기의 편의를 위하여 절대값으로 표시하였다). 그림 6(a)의 결과는 박막두께가 증가할수록 기판의 굽힘을 일으키는 모멘트가 증가하므로 곡률이 커질 것이라는 예측과 잘 일치한다. 이에 반해, 증착온도가 증가하면 열구동 응력이 변하기 때문에 열곡률도 변하여야 함에도 불구하고, 그림 6(b)는 온도에 거의 의존하지 않는 결과를 보이고 있다. 이것은 다이아몬드박막/Si의

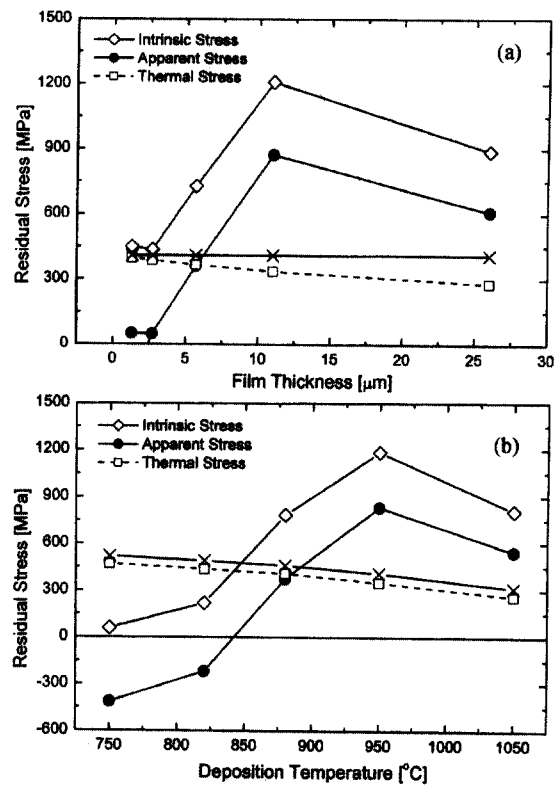


Fig. 7. Variations of intrinsic stress, thermal stress and apparent stress (a) with film thickness and (b) with deposition temperature.

경우 본 실험의 증착온도 구간에서는 특이하게도 증착온도가 증가할수록 열응력이 감소하는 반면, 증착두께는 증가하기 때문에 열구동 응력 감소에 의한 곡률 감소가 증착두께의 증가로 상쇄되기 때문이다.

이상에서 설명한 바와 같이 박막두께와 증착온도의 변화에 대해, 기판의 걸보기 곡률로부터 계산된 잔류응력(고유응력과 열응력의 합)과 열응력 기여를 보정한 곡률($\kappa_{ap} - \kappa_{th}$)로부터 계산한 고유응력의 변화를 그림 7에 각각 나타내었다. 고유응력의 크기는 모든 경우에 있어서 양의 값을 나타내어 다이아몬드 박막에는 인장 고유응력이 생성됨을 확인할 수 있다. 이때, 앞에서 언급한 바와 같이 잔류응력에 미치는 열응력의 기여(□)는 열구동 응력(x)에 비해 다소 낮은 값을 보임을 확인할 수 있으며, 그림 7(a)로부터 박막두께가 증가함에 따라 그 차이가 현저해짐을 알 수 있다. 즉, 박막두께의 증가는 기판의 상대적인 강성을 감소시켜서 열구동 응력의 크기와 실제로 반영된 열응력 크기의 차이를 증가시킨다.

그림 8은 박막의 두께를 달리한 시편군에 대해 라만분광법을 이용하여 잔류응력(σ_{res})을 구한 결과로서, 그림 8(a)는 천연 다이아몬드 및 Si 기판을 제거한 자유막 다이아몬드 박막의 라만 피크를 비교하여 나타낸 것이다. 그림 8(b)는 박막내부의 응력상태를 이축응력으로 가정하여 기존의 표준식을 보정한 식 (13)을^{12,13)} 이용하여 박막의 라만피크이동량($\Delta\nu$)으로부터 잔류응력을 계산한 결과이다. 라만피크이동은 박막내부의 잔류응력 뿐만 아니라 결정립의 크기 및 온도 등과 같은 다양한 변수에 의해서 영향을 받기 때문에 그림 8(a)의 천연다이아몬드 피크와 비교하는 것은 부정확한 결과

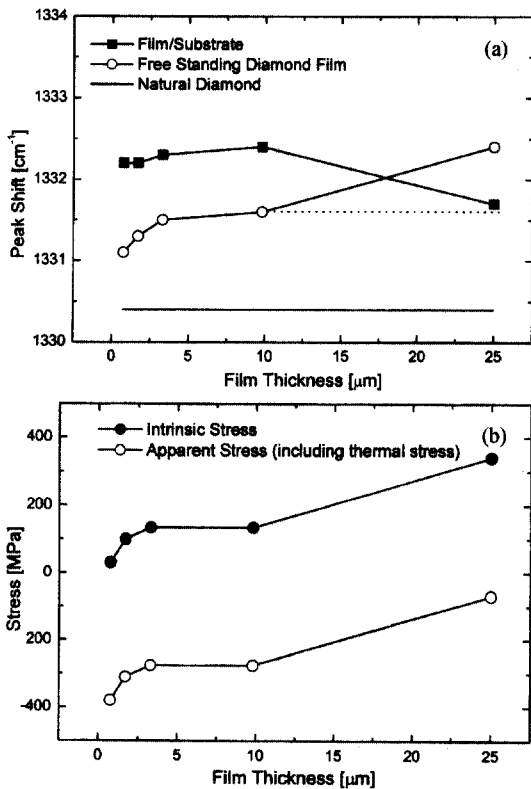


Fig. 8. (a) Raman peak shift and (b) residual stress obtained by the results (a) with film thickness.

를 얻을 수 있다. 따라서 본 연구에서는 증착한 다이아몬드 박막/Si에서 기판을 에칭함으로써 박막을 잔류응력이 없는 자유막 상태로 만든 후 그림 8(a)처럼 라만 피크를 얻어서 기판이 존재하는 상태의 라만 피크와의 차이를 구하고 그림 8(b)와 같은 잔류응력을 얻었다. 이때, 그림 8(a)에서 다이아몬드 자유막의 라만 피크가 박막두께의 증가에 따라 증가하는 거동을 보이는 이유는 박막두께의 증가에 따른 결정립의 크기 증가와 관련이 있다¹²⁾. 그러나, 이러한 결정립의 크기가 라만피크에 영향을 주는 것은 μm 이하의 결정립 크기에서 나타나기 때문에, 25 μm 박막두께의 라만피크가 크게 증가한 것은 결정립 크기의 증가 때문이라기 보다는 후막에 존재하는 미소응력(microstress)의 존재 때문인 것으로 판단된다⁷⁾. 따라서, 25 μm 박막두께에서는 잔류응력 평가를 위한 비교자료로서 10 μm에서의 피크정보를 이용하였다.

$$\Delta v = -2.05\sigma_{res} \quad (13)$$

열응력을 보정하여 구한 결과, 두께 증가에 따라서 잔류응력이 인장방향으로 일정하게 증가하는 경향을 보여서 그림 7(b)와 같이 두께 방향의 응력 기울기가 있음을 확인할 수 있다. 그러나, 그림 6(b)의 곡률 측정법으로 구한 잔류응력 결과와 비교하면 라만결과가 현저히 낮은 잔류응력값을 보임을 알 수 있고, 이것은 2절에서 설명한 바와 같이 기판의 소성변형으로 인해 응력이 과대평가되었음을 의미한다.

응력해석모델의 적용

과대 평가된 고유응력을 정확히 보정하기 위해서 2절에서 제안한 모델을 이용하여 다시 계산하여 보았다. 박막두께를 달리한 시편군과 증착온도를 달리한 시편군에 대한 각각의 계산결과를 그림 9에 나타내었다. 계산 결과 기판의 소성변형이 일어나기 전 박막에 존재하던 고유응력은 겉보기 곡률로부터 과대 평가된 고유 응력값에 비해 현저히 낮은 값으로 감소됨을 알 수 있었다. 본 모델의 정확성은 모델에 의해 재계산된 고유 응력값이 라만분광법에 의해 구한 값과 비교적 유사하다는 사실로부터 뒷받침될 수 있다.

한편, 본 연구에서 제안된 모델을 통하여 고유응력 외에 Si의 항복강도도 계산할 수 있으며, 증착온도에 따른 계산결과를 그림 10에 나타내었다. Si의 항복강도는 온도가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다. Si의 항복은 전위의 생성 및 활주와 밀접한 관련이 있을 것으로 추측할 수 있으며, 그림 2(d)에서 설명된 바와 같이 계면부근과 기판 밀면에서 최대 응력이 작용하므로 항복에 필요한 전위발생이 계면과 기판 밀면에서 일어날 것으로 예상된다. 이러한 추론은 단결정 Si에서 계면과 기판 밀면에서 다수의 전위발생이 보고되고 있는 기존의 연구에서 확인되고 있다¹⁴⁾. 온도가 증가하면 전위생성과 활주에 필요한 활성화 에너지가 감소하기 때문에 더 작은 응력에서도 전위의 생성이 용이해지므로 항복강도가 감소한다. 그림 10의 결과는 이러한 예측에 잘 부합하는 것으로서 해석모델이 비교적 실제 현상을 잘 반영하고 있음을 의미한다.

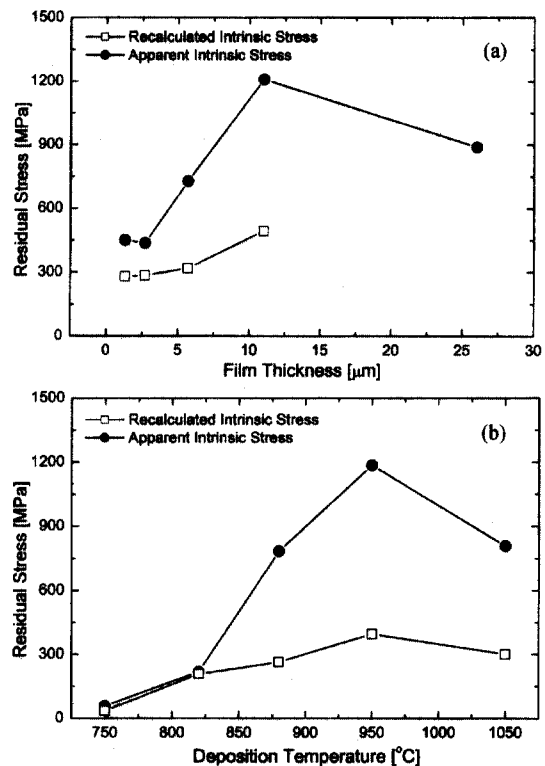


Fig. 9. Initial intrinsic stress (solid square) calculated by proposed model (a) for different film thickness and (b) for different deposition temperature.

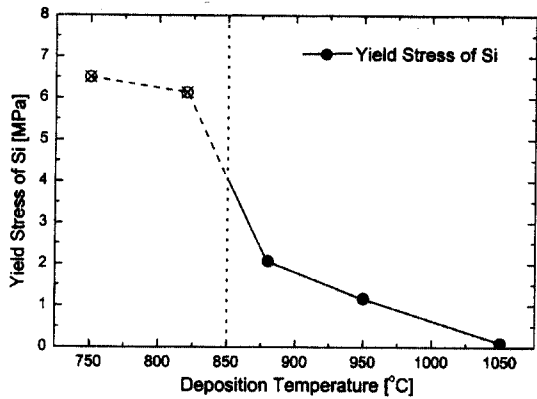


Fig. 10. Variation of yield stress of Si substrate calculated by the proposed model.

그림 9(b)와 그림 10의 결과로부터 Si에서의 항복이 증착 온도가 대략 850°C 이상에서 일어남을 알 수 있으며, 이는 본 실험에서 시편에 가해지는 응력의 수준에서 전위 발생을 조장하는 임계온도가 850°C임을 의미한다고 할 수 있다(그림 10에서는 850°C 이하에서도 항복강도를 나타내고 있으나, 이는 Si의 실제적인 항복을 나타내는 값이 아니라 기판의 소성변형을 전제로 하고 있는 본 모델을 통해 기판에서 생성되는 최대응력을 계산한 값이다). 이와 같은 결과는 Si의 소성변형에 대한 기존의 연구결과들과도 일치한다^{6,15}. 특히, 1050°C 이상에서는 기판의 항복강도가 매우 낮아져서 기판의 항복이 매우 광범위하게 일어났음을 유추할 수 있으며, 그림 9(b)의 고유응력이 1050°C에서 다소 감소한 원인으로 생각된다. 즉, 1050°C에서는 고유응력 자체가 감소하는 것이 아니라 기판의 소성항복이 전 기판에 걸쳐 일어나기 때문에, 부분적인 소성변형을 가정한 본 모델의 적용이 제한을 받은 것으로 판단된다. 결과적으로 Si는 850°C 이하에서는 거의 탄성적인 거동을, 850°C와 1000°C 사이에서는 탄소성 변형을 일으키며 그 이상의 온도에서는 완전소성영역에 들어간다고 할 수 있다.

고유응력의 박막두께 의존성 해석

그림 9는 다이아몬드 박막의 인장고유응력의 크기가 박막 두께의 증가에 따라 증가하는 경향을 보이고 있어서 기존의 연구보고^{7,8}에서도 언급된 바와 같은 박막내부에 응력구배가 존재함을 확인할 수 있다. 또한, 증착온도가 750°C에서 1050°C로 증가함에 따라 거의 0에서 인장응력이 점진적으로 증가하는 기존의 연구와 일치하는 경향을 보이고 있다^{12,16,17}. 즉, 증착초기와 낮은 증착온도에서는 다이아몬드 박막의 고유한 인장응력을 상쇄하는 압축응력성분이 증가함을 의미한다^{7,18}.

이와 같은 박막두께에 따른 고유응력의 변화는 박막의 미세구조 변화와 밀접한 관련을 갖고 있다. 일반적으로 다이아몬드 박막에서 인장 고유응력의 발생은 결정립계 완화모델인 Doljack 모델로 설명될 수 있는 결정립 크기와 밀접한 연관성을 갖는다^{19,20}. 그러나, 이 이론에 따르면 결정립계의 수축에 따라 발생하는 인장응력의 크기가 결정립이 작을수록

커져야 하는데, 그림 9(a)의 결과는 결정립 크기와 비례하는 박막두께의 증가에 따라 인장응력이 증가하기 때문에 결정립계 완화만으로는 설명이 불가능하다. 그런데, 증착초기와 낮은 증착온도에서는 완벽한 sp³ 결합을 갖는 다이아몬드형성이 억제되고 sp² 결합을 갖는 비다이아몬드 상의 형성이 촉진되며, 비다이아몬드 상이 박막의 압축응력을 인가한다고 정성적으로 알려져 있다^{7,14,21}. 본 연구에서는 다음과 같은 간단한 모델을 이용하여 결정립 크기와 비다이아몬드 상이 고유응력 발생에 미치는 영향을 분석하였다.

증착이 일어난 직후에는, 박막의 결정립계가 안정화되지 않아서 결정립계에 공동과 같은 결함이 다수 존재하는 불안정한 구조이므로 결정립계 에너지가 높다. 증착이 진행되면서 점차적으로 공동과 같은 결함이 소거되면서 결정립계 에너지도 평형을 이루게 되는데, 그 만큼의 결정립계 에너지 감소량이 박막의 탄성변형에너지로 변환한다²².

$$\frac{\Delta\gamma}{D} \approx \frac{\sigma_{res}^2}{E_f} \tag{14}$$

- $\Delta\gamma = \gamma_{init} - \gamma_{eq}$: 결정립계 에너지 변화량
- γ_{init} : 결정립계의 초기에너지
- γ_{eq} : 결정립계의 평형에너지
- D : 다이아몬드 박막의 결정립 크기

따라서 박막의 고유응력은 다음의 관계식에 의해 결정될 수 있다

$$\sigma_{res} = \sqrt{\frac{(\Delta\gamma)E_f}{D}} \tag{15}$$

즉, 고유응력은 결정립 크기 뿐만 아니라 결정립계 에너지에 의해서 좌우된다.

이때, 초기의 높은 결정립계 에너지(γ_{init})는 결정립 내의 공동과 같은 결함의 존재로 인한 표면 에너지(γ_{surf})의 존재에 의한 것으로 설명된다. 만일 에너지 변화량($\Delta\gamma$)이 결정립 크기에 의존하지 않는 경우에는, 고유응력은 결정립 크기의 제곱근에 좌우될 것이다. 그런데, 결정립계 완화 이론의 대표격으로 알려진 Doljack 모델($\sigma_{res} = E_f \delta / D$, δ : 결정립계 완화길이)의 결정립 크기 의존성과 비교하면 결정립계의 에너지 변화량은 결정립 크기와 $\Delta\gamma \sim 1/D$ 의 관계가 성립하여야 함을 알 수 있다. 결정립 크기가 증가함에 따라 에너지 변화량이 감소한다는 사실을 간접적으로 확인할 수 있다. 그러나, 전술한 바와 같이 실험결과는 이와 같은 결정립계 완화 모델에 의한 예측과 반대의 거동을 보인다. 따라서, $\Delta\gamma$ 의 크기는 결정립 크기 외 다른 요인에 의해서도 영향을 받는다.

만일, 비다이아몬드 상과 같은 불순물이 존재할 경우에는 결정립계 내 공동에 존재하므로 비다이아몬드 상의 양에 따라서 공동의 표면적이 감소하면서 다이아몬드-비다이아몬드 상 계면이 생성된다. 따라서, 결정립계의 초기 에너지는 공동에 의한 표면 에너지 뿐만 아니라 다이아몬드-비다이아몬드 계면에너지(γ_{D-N})에 의해서 결정된다. 이때, 결정립계의 안정화에 따른 공동의 소멸이 일어날 때 다이아몬드-비다이아몬드 계면은 공동의 수축에 기여하지 않으므로 그 만큼 결

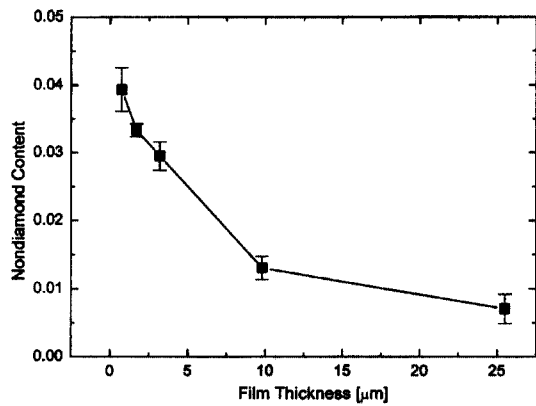


Fig. 11. Variation of nondiamond carbon concentration with film thickness. This was obtained through Raman spectroscopy.

정립계의 에너지 변화량은 감소한다. 비다이아몬드 상의 함량이 많을수록 에너지 변화량은 감소하므로, 결과적으로 결정립계 완화에 따른 고유응력의 형성은 어려워진다.

다이아몬드 막 내에서 계면쪽보다는 성장면쪽에 가까울수록 비다이아몬드 상의 분율이 감소하는 것으로 알려져 있으며²³⁾, 이는 박막두께가 증가할수록 비다이아몬드 상의 분율이 급격히 감소하는 그림 11의 측정결과에 의해서도 확인되고 있다. 비다이아몬드 상의 농도는 $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ 부근의 피크의 면적과 1332 cm^{-1} 의 다이아몬드 피크 면적을 비교하여 기존의 연구보고에서 밝힌 방식에 따라 구하였다²⁴⁾. 따라서 계면에서 멀어짐에 따라 결정립계 에너지 변화량은 반대로 더 커진다. 즉, 계면부근에서는 비다이아몬드 상이 공동의 대부분을 점유하고 있기 때문에 결정립계 에너지 변화가 거의 없어서 식 (15)에 따르면 인장고유응력이 거의 발생하지 않는다. 그러나 계면에서 멀어짐에 따라 결정립계 에너지 변화의 증가 속도가 결정립 크기 감소효과보다 커지기 때문에 두께 방향으로 인장응력이 증가하는 응력구배를 보이게 되는 것이다.

이상과 같이 비다이아몬드 상이 결정립계의 수축을 억제함으로써 인장응력의 발생을 억제하는 간접적인 효과와 함께, 직접적인 효과로는 증착 도중에 불안정한 비다이아몬드 상이 안정한 흑연 상으로의 변태로 인한 부피변화가 고유응력을 인가하는 효과가 있는 것으로 보고되고 있다²⁴⁾. 이에 따르면, 비다이아몬드 상과 흑연 상의 밀도는 각각 3 g/cm^3 와 2.4 g/cm^3 로서 흑연의 비체적(specific volume)이 더 크기 때문에 다이아몬드에 압축응력이 가해진다고 보고된다. 그러나 본 연구의 결과에서는 압축응력 성분이 지배적으로 나타나지 않고 있기 때문에 본 실험조건에서는 이러한 효과는 크지 않은 것으로 생각되며, 이와 같은 미세구조의 구체적인 효과에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다.

5. 결 론

1. 다이아몬드 증착시 고온에서 Si 기판의 소성변형으로 인한 잔류응력의 과대평가를 보정하기 위해서, 기판에서의 소성변형과정을 설명하는 탄소성 빔이론과 다이아몬드 박막

에칭기술의 결합을 통하여 새로운 잔류응력 평가모델을 제시하였다.

2. 다이아몬드 박막을 에칭하여 기판의 곡률을 측정된 결과, 기판의 굽힘을 유발하는 구동력이 사라졌음에도 불구하고 기판은 증착 전과는 달리 상당히 큰 곡률을 갖는 것으로 관찰되었으며, 이는 기판의 소성변형에 의한 영구 변형량에 해당한다.

3. 박막의 두께와 증착온도의 두 가지 변수에 대해서 잔류응력을 측정된 결과, 새로운 해석모델을 적용하기 전에는 기판의 소성변형으로 인해 응력이 최대 1 GPa 이상으로 과대평가되었으나 본 해석모델의 적용을 통하여 기판의 소성변형 효과를 배제함으로써 초기의 잔류응력이 최대 450 MPa의 낮은 값을 확인하였고 이는 라만 분광법의 결과와도 거의 일치하였다.

4. 박막두께 방향으로 인장응력이 증가하는 응력구배 현상을 관찰할 수 있었는데, 이러한 현상은 박막의 결정립 크기에 의해 결정되는 인장응력 발생기구가 비다이아몬드 상의 존재로 인해 억제되기 때문에 나타난다.

5. 본 모델의 적용을 통해 고온에서의 Si의 항복강도를 평가할 수 있었고, 임계온도 850°C 이상에서는 온도의 증가에 따라 항복강도가 감소하는 결과를 보였다. 이것은 온도증가에 따라서 전위 생성의 활성화 에너지가 감소함으로써 인해 일반적인 소성변형기구인 전위발생과 활주가 용이해졌기 때문으로 판단된다.

후 기

본 연구는 한국과학재단의 핵심전문연구사업(961-0801-011-2)과 한국과학기술연구원을 통한 정보통신부의 연구비 지원으로 이루어졌습니다.

REFERENCES

1. J. E. Butler and H. Windischmann : MRS Bulletin, **23** (1998) 22
2. K. J. Gray and H. Windischmann : Diam. Relat. Mater., **8** (1999) 903
3. G. G. Stoney : Proc. R. Soc. London Ser. A, **82** (1909) 172
4. A. Brenner and S. Senderoff : J. Res. Nat. Bur. Stand., **42** (1949) 105
5. H. Windischmann and K. J. Gray : Diam. Relat. Mater., **4** (1995) 837
6. D. Rats, L. Bimbault, L. Vandenbucke, R. Herbin and K. F. Badawi : MRS Proc., **383** (1995) 159
7. Y. von Kaenel, J. Stiegler, J. Michler and E. Blank : J. Appl. Phys., **81** (1997) 1726
8. D. Schwarbach, R. Haubner and B. Lux : Diam. Relat. Mater., **3** (1994) 757
9. G. A. Slack and S. F. Bartram : J. Appl. Phys., **46** (1975) 89
10. W. Suwito, M. L. Dunn, S. J. Cunningham and D. T. Read : J. Appl. Phys., **85** (1999) 3519
11. J.-h. Jeong and D. Kwon : Bulletin of the Korean

- Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, **12** (1999) 44
12. H. Windischmann, G. F. Epps, Y. Cong and R. W. Collins : J. Appl. Phys., **69** (1991) 2231
 13. J. W. Ager III and M. Drory : Phys. Rev. B, **48** (1993) 2601
 14. J. Michler, Y. von Kaenel, J. Stiegler and E. Blank : J. Appl. Phys., **83** (1998) 187
 15. L. Schäfer, X. Jiang and C.P. Klages : Applications of Diamond and Related Materials, Y. Tzeng, M. Yoshikawa, M. Murakawa and A. Feldmann (Ed.) Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1991) 121
 16. W. Wanlu and L. Kejun : Thin Solid Films, **165** (1988) 173
 17. S. K. Choi, D. Y. Jung and H. M. Choi : J. Vac. Sci. Technol. A, **14** (1996) 165
 18. S. A. Catledge and Y. K. Vohra : J. Appl. Phys., **78** (1995) 7053
 19. F. A. Doljack and R. W. Hoffmann : Thin Solid Films, **12** (1972) 71
 20. S. Nijhawan, S. M. Jankovsky, B. W. Sheldon and B. L. Walden : J. Mater. Res., **14** (1999) 1046
 21. W. L. Wang, M. C. Polo, G. Sanchez, J. Cifre and J. Esteve : J. Appl. Phys., **80** (1996) 1846
 22. S. Nijhawan, J. Rankin, B. L. Walden and B. W. Sheldon : MRS Proc., **505** (1998) 415
 23. O. Durand, J. Olivier, R. Bisaro, P. Galtier, J. K. Krüger, C. J. Brierley and G. R. Kennedy : Appl. Phys. Lett., **75** (1999) 1881
 24. C. T. Kuo, C. R. Liu and H. M. Lien : Thin Solid Films, **290-291** (1996) 254