

수소-산소아세틸렌 연소염에 의한 다이아몬드 필름의 증착

고 찬 규, 박 동 화
인하대학교 화학공학과

Deposition of Diamond Film by Hydrogen-oxyacetylene Combustion Flame

Chankyoo Ko, Dongwha Park
Department of Chemical Engineering, Inha University

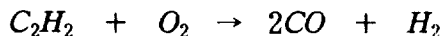
서론

다이아몬드의 저압합성의 비약적인 발전 이후, 다이아몬드의 저압 성장에 대한 다양한 기술이 개발되어 왔다. 이제 다이아몬드는 hot-filament CVD, microwave-assisted CVD, arc-discharge CVD 등의 여러 chemical vapor deposition(CVD)[1] 기술에 의해 합성될 수 있다. 저압합성기술은 모두 감압 환경에서 수행되므로 반응 챔버가 필요하고 성장률이 낮다. 예를 들어 저압 plasma-enhanced CVD 장치에 의한 성장률은 1~3 $\mu\text{m}/\text{h}$ 이다[2]. 한편, Hirose가 최초로 대기압에서 산소-아세틸렌 불꽃을 사용하여 다이아몬드 합성의 새로운 방법인 combustion flame deposition(CFD) 기술을 보고하였으며, 이 방법은 다이아몬드 성장률이 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ 로 높았다[3].

CFD에서는 내부 core의 약 3000 $^{\circ}\text{C}$ 에 이르는 고온을 이용하여 탄화수소 가스를 이온화시켜[4], 다이아몬드 증착에 필요한 화학적 활성종들을 생성한다. 성장률이 높은 이점 외에 장치비가 저렴한 이 간단한 기술로 적외선과 자외선 영역에서는 물론 가시광선 영역에서도 광학적으로 투명한 고품질의 다이아몬드 필름/결정을 만들 수 있다[5,6,7]. 이 기술은 다이아몬드를 성장시키는데 사용할 수 있는 방법의 다양성을 잘 나타낸다. 또한 다이아몬드의 결정 성장과 합성의 메카니즘 연구에 새로운 실험적 가능성을 제시한다.

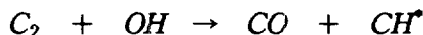
이론

$R(\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2)=1.0$ 에서의 대표적인 반응은



그러므로 활성종들의 농도는 $R>1.0$ 와 $R<1.0$ 의 사이에서 많은 차이가 있다. $R<0.95$ 에서는 O와 OH 같은 O-라디칼이 많아서 CO의 일부분이 CO_2 로 산화된다. 반대로 $R>1.04$ 에서는 C-라디칼이 급속히 증가하여 C_2H_2 와 C_2H 가 지배적이고, C_3 , C와 C_2 가 $\text{CH}_x(X=1\sim 3)$ 라디칼보다 더 많이 된다[9].

주 가스종은 CO와 H_2 이다. C_2H_2 와 다른 C-라디칼들의 농도가 토치 입구에서 거의 평형을 이루고, feather 끝으로 갈수록 선형적으로 감소한다. 그리고 확산 불꽃에서 O-라디칼과 반응한다.



$R=1.0\sim 1.2$ 의 불꽃인 경우, feather의 C-라디칼은 주로 $\text{C}_2\text{H}_x(X=1,2)$, $\text{C}_x(X=1\sim 3)$ 와 $\text{CH}_x(X=1\sim 3)$ 이다. 다이아몬드의 성장속도에 R이 영향을 미치므

로 CH와 C₂ 라디칼이 중요하다. 특히 CFD의 경우 CH농도가 성장속도에 비례한다.

또한 수소 가스의 농도 r(H₂/O₂)은 증착된 다이아몬드 필름의 순도에 영향을 준다. 불꽃 내의 수소 원자의 농도를 증가시킬수록 비정질 카본이 쉽게 제거된다. 그리고 다이아몬드 구조가 더 안정되고 질이 향상된다[8].

연소염은 C-라디칼이 풍부한 feather와 O-라디칼이 풍부한 확산 영역으로 구성되어 있고, 모든 화학종들이 평형을 이루고 있다. 그러므로 CFD는 다이아몬드 성장과 예칭 메카니즘이 동시에 일어나는 반응 영역을 제공한다[9,10].

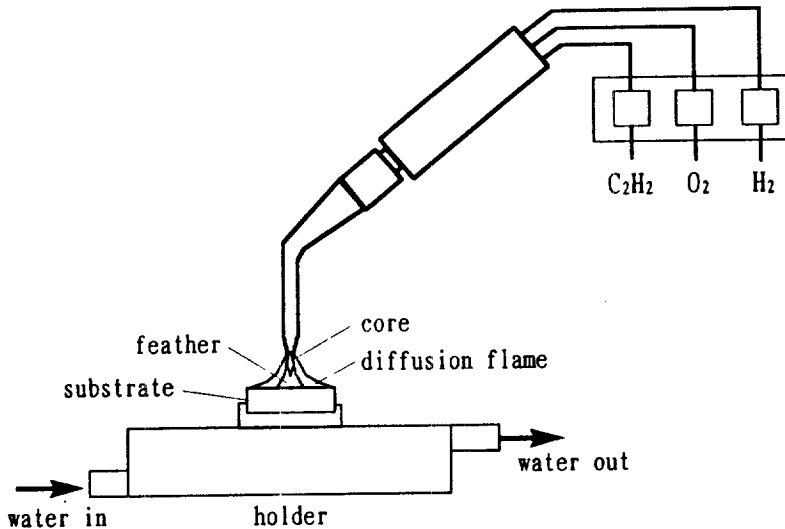


Fig. 1. Schematic diagram of combustion flame deposition apparatus.

실험

CFD는 대기압에서 여러 가지 탄화수소의 연소를 포함한다. Fig. 1.에 실험 장치의 전체도를 나타냈다. 아세틸렌 가스는 활성탄 필터를 사용하여 정제하여 사용하였고[11], 산소와 수소는 99% 순도의 가스를 사용하였다. C₂H₂/O₂ ratios (R)는 1.0으로 고정하였다. 토치와 기판 사이의 거리는 5~20mm, 증착시간은 1~3시간으로 변화시키며 실험하였다. 그리고 기판의 온도는 토치와 기판 사이의 거리 변화에 따라 800~1100℃까지 변화시켰다. 기판은 1 인치 직경의 몰리브덴을 사용하였다. 사포로 폴리싱을 한 후, 에탄올에 2μm의 다이아몬드 페이스트를 혼합하여 초음파 세척기로 2시간동안 전처리를 하고, 아세톤으로 2시간동안 세척하여 사용하였다. 기판온도 T_s는 infrared pyrometer로 측정하였다.

증착된 다이아몬드 필름은 SEM(scanning electron microscopy), XRD (X-ray diffractometry) 및 Raman Spectroscopy를 이용하여 분석하였다.

결과 및 토론

기판 온도가 다이아몬드 증착에 큰 영향을 미친다. 높은 온도에서는 다이아몬드 생성의 모체가 되는 Mo₂C가 증가하여 밀도는 증가하지만 다이아몬드로 성장하지 못하고, 비정질 다이아몬드가 되었다. 낮은 온도에서는 핵생성 밀도의

감소로 각각의 결정만이 생성되었다. 기판 온도의 변화에 따라 증착된 다이아몬드 필름의 SEM 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 증착 시간은 2시간, R은 1.0, r은 0.5로 고정하였다. Fig. 2a)~d)는 기판의 온도가 1060°C, 980°C, 900°C, 830°C일 때, 즉 노즐과 기판의 거리가 각각 5mm, 10mm, 15mm, 20mm일 때의 결과이다. Fig. 2a)에서는 높은 기판온도로 인하여 비정질 카본이 관찰된다. Fig. 2b)에서는 다이아몬드 (111)면과 (220)면이 혼재되어 있으며, 2차 핵생성이 일어난 것을 볼 수 있다. Fig. 2c)에서는 (111)면이 많이 성장한 것을 관찰할 수 있다. 이것은 높은 온도에서의 (220)면이 온도를 낮추어 줌에 따라 (111)면으로 바뀌는 것을 보여준다. Fig. 2d)에서는 3-5 μ m의 결정들이 흩어져 있는 것을 알 수 있다. 이것은 낮은 온도로 인하여 핵생성 밀도가 현저히 감소했음을 알 수 있다. Fig. 2a)~d)의 XRD결과를 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3b)에서 Mo 피크가 완전히 사라진 것을 알 수 있고, Fig. 3c)에서 (111)면이 많이 성장한 것을 확인할 수 있다. Fig. 3d)에서 다시 Mo 피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. Fig. 2.에 대한 Raman 결과를 Fig. 4.에 나타내었다.

한편 기판 중심에서 반경 방향으로의 거리에 따라 다른 구조를 가졌다. 반경 방향에 대한 SEM 결과를 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 5a)는 C-라디칼이 우세한 내부 core의 직접적인 영향으로 비정질 카본이 된 것을 알 수 있다. 에칭 작용이 없었기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 5b)는 feather가 닿는 부분으로 다이아몬드 성장과 에칭 작용이 효과적으로 일어나고 있음을 확인할 수 있다. Fig. 5c)에서는 단결정들이 흩어져 있는 것이 발견된다. 이것은 낮은 온도와 주위 공기 중의 산소가 불꽃 내로 확산되어 산화된 것으로 판단된다.

이상과 같이 불꽃의 feather가 닿는 부분에서 질 좋은 다이아몬드가 생성되었고, 다이아몬드 증착의 최적 조건은 기판온도가 900°C, 그리고 R=1.0, r=0.5일 때였다.

참고문헌

- 1) M. Komo & Y. Sato & S. Matsumoto & N. Setaka: *J. Cryst. growth* **62**, 642(1983)
- 2) The Properties of Diamond, edited by J.E. Feild(Academic New York, 1979)
- 3) Y. Hirose, Y. Terasawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, L519 (1986)
- 4) Ellen Meeks, Robert J. Kee, and David S. Dandy: *Combustion and Flame* **92**, 144-160(1993)
- 5) W. Zhu, B. H. Tan, J. Ahn, H. S. Tan: *J. Mat. Sci.* **30**, 2130-2138(1995)
- 6) Motohide Murayama, Kiyoshi Uchida: *Combustion and Flame* **91**, 239-245 (1992)
- 7) W.A. Carrington, L.M. Hanssen, K.A. Snail, D.B. Oakes, and J.E. Butler: *Metallurgical Transactions* **20A**, 1282-1284(1989)
- 8) G. Zhimeng, Y. Sheng, L. Heyi: *J. Mat. Sci. Lett.* **14**, 244-246(1995)
- 9) Yasuji Matsui, Akimasa Yuuki, Mieko Sahara, and Yoichi Hirose: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**(9), 1718-1724(1989)
- 10) Benjamin W. Yu and Steven L. Girshick: *J. Appl. Phys.* **75**(8), 3914-3923 (1994)
- 11) C. M. Marks, H. R. Burris, J. Grun, K. A. Snail: *J. Appl. Phys.* **73**(2), 755-759 (1993)

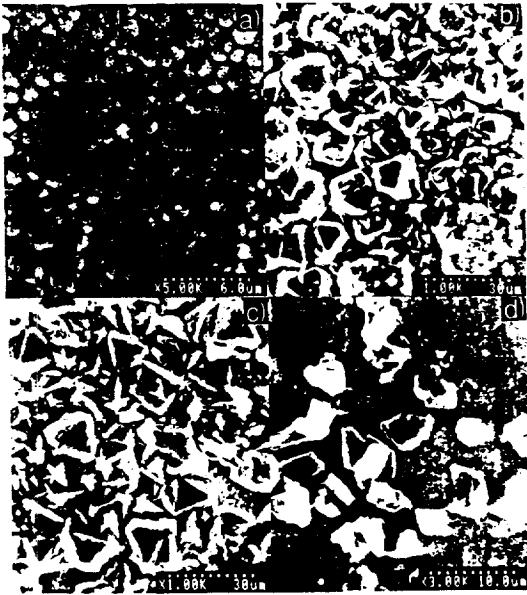


Fig. 2. SEM of CFD diamond films at different temperature.
a) 1060°C b) 980°C c) 900°C d) 830°C

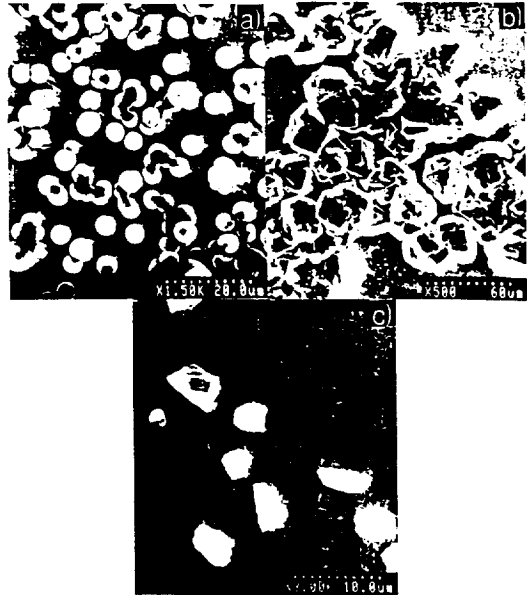


Fig. 5. SEM of CFD diamond films at different radial distances from the center spot
a) 0mm b) 3mm c) 6mm

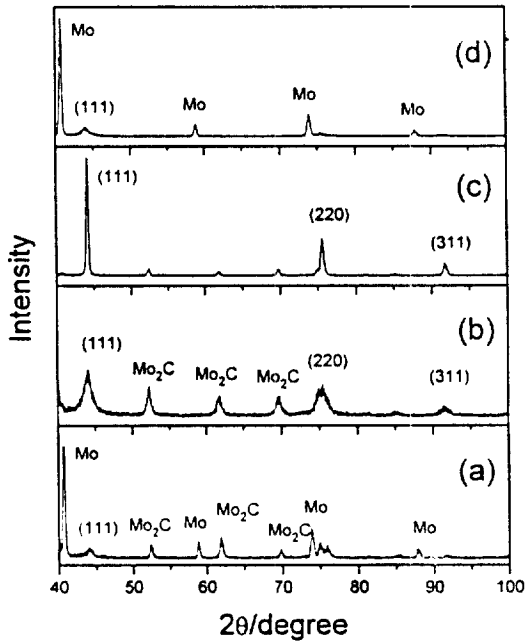


Fig. 3. X-ray diffraction patterns for the CFD diamond films in Fig. 2.
a) 1060°C b) 980°C c) 900°C d) 830°C

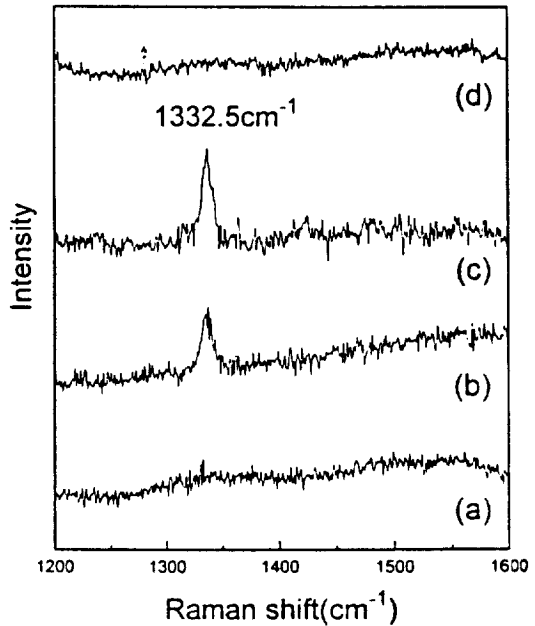


Fig. 4. Raman spectra for the CFD diamond films in Fig. 2.
a) 1060°C b) 980°C c) 900°C d) 830°C