

수소-산소아세틸렌 연소염에 의한 다이아몬드 필름의 증착

고 찬 규 · 김 기 영* · 박 동 화

인하대학교 화학공학과, *생산기술연구원
(1996년 10월 10일 접수, 1997년 1월 15일 채택)

Deposition of Diamond Film by Hydrogen-oxyacetylene Combustion Flame

Chan-kyoo Ko, Ki-young Kim*, and Dong-wha Park

Department of Chem. Eng., Inha Univ., Incheon 402-751, Korea

*Korea Academy of Industrial Technology, Seoul 153-020, Korea

(Received October 10, 1996, Accepted January 15, 1997)

요 약 : 대기압하에서 수소를 첨가한 연소염장치를 이용하여 몰리브덴 기판 위에 다이아몬드 필름을 증착시켰다. 기판 온도의 증가에 따라 핵생성밀도가 증가하였으며, 1000℃ 이상에서는 흑연화되고 이것이 수소 원자에 의해 에칭되었다. C_2H_2/O_2 유량비를 증가시킬수록 핵생성밀도는 증가하였지만 결정형태가 구형화되며 비정질카본이 많이 증착되었다. H_2 를 첨가하면, 표면 활성도가 향상되어 다이아몬드 핵생성밀도가 증가되었으며, 비정질카본을 에칭시켜 우수한 결정성의 다이아몬드 필름을 얻을 수 있었다. 증착시간을 증가시키면 다이아몬드 필름의 두께가 증가하였다.

Abstract: Diamond film was deposited on Mo substrate at atmospheric pressure using a combustion flame apparatus with the addition of H_2 . With the substrate temperature, the nucleation density of the substrate was increased. At temperatures above 1000℃, some of diamond was partly converted into graphite and etched by hydrogen atoms. With an increase of the C_2H_2/O_2 ratio, the nucleation density was increased. But crystals were cauliflower-shaped and a large number of amorphous carbon were deposited. With the addition of H_2 , the nucleation density of diamond was increased by the improvement of surface activity. Diamond film of high crystallinity was deposited by etching amorphous carbon. With an increase of deposition time, the thickness of diamond film was increased.

1. 서 론

다이아몬드는 전기적, 광학적, 기계적, 화학적 그리고 열적특성이 매우 뛰어나서 적용 범위가 매우 넓다. 다이아몬드는 내마모성이 좋고, 경도가 가장 높으며, 마찰계수가 작기 때문에 절삭공구와 연마석 등 [1]에 사용되고 있으며, 생체와 적합성이 좋기 때문에 다이아몬드 코팅 정형술, 치아 등에 응용될 수 있다. 다이아몬드는 절연체인데도 불구하고 열전도도가

구리나 은에 비해 훨씬 높아서 반도체 디바이스[2], PC 보드[3]에 매우 이상적인 열발산재료가 된다. 즉, 열문제가 없으므로 고집적회로를 가능하게 한다. 또한 다이아몬드는 자외선-가시광선-적외선 영역에서 투과되고, 경도가 매우 높으며 화학적으로 안정하기 때문에 특수한 목적의 렌즈, 즉 흡집방吉安경, 흡집방지 창, 실리콘 태양전지의 비반사 코팅, 광학 부품의 보호코팅, 적외선 영역에서의 레이저 창, 비행기 창, 플로피 및 콤팩트 디스크 코팅, X-선 litho-

graphy mask 등에 응용될 수 있다.

근대 다이아몬드 합성 기술 중에서 연소염법을 이용한 다이아몬드 합성방법은 가장 간단하고 효과가 좋다. 즉, 대기압에서 합성이 가능하므로 고진공에 필요한 반응챔버가 필요없고 장치가 간단하므로 매우 저렴하다. C_2H_2/O_2 연소염법은 내부 core의 약 3000 °C에 이르는 고온을 이용하여 탄화수소를 이온화시키며, 불꽃 내부에는 다이아몬드 증착에 필요한 화학적 활성종들이 높은 농도로 존재한다고 알려져있다[4]. Hirose[5, 6]에 의해 처음으로 다이아몬드 성장 기술이 보고된 이후, 불꽃내의 화학반응을 이해하고 다이아몬드 필름의 균일성을 높이기 위해 많은 연구가 행해졌다[7]. 고성장을 이외에 적은 장치비가 드는 간단한 기술로 적외선, 자외선 영역에서는 물론 가시광선 영역에서도 광학적으로 투명한 고품질의 다이아몬드 필름/결정을 만들 수 있다[8-10]. 그러나 증착된 부분의 일부에서만 고품질의 다이아몬드 필름이 얻어졌다. 본 연구에서는 연소염법을 이용하여 다이아몬드 증착시 보다 우수한 결정성과 높은 성장속도를 얻기 위한 여러 가지 공정변수의 최적조건을 확립하고자 하였다. 특히 연소염에 수소를 첨가하여 표면의 활성도를 높이고 비정질카본을 제거함으로써, 다이아몬드의 결정성과 순도를 향상시키고자 하였으며, 그 효과를 고찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 실험에서 사용한 실험장치는 Fig. 1과 같으며, 장치는 연소염 발생 토치부와 반응부로 나누어진다. 토치부는 노즐 출구 직경이 1mm(no. 1 브레이징 팁)인 표준 용접용 토치를 사용하였다. 유량계를 통과한 반응가스가 미리 혼합된 이후에 노즐 출구로 나가도록 하였고, 노즐 출구에서 불꽃을 발생시켰다. 반응부는 Mo 기관의 온도조절을 위해 수냉되는 동 파이프로 홀더를 제작하였고, 노즐 출구와 Mo 기관 사이의 거리를 변화시키기 위해 홀더의 높낮이를 조절할 수 있도록 하였다.

반응 가스로는 C_2H_2 , O_2 , H_2 가스를 사용하였다. 아세틸렌 가스는 활성탄 필터를 사용하여 잔존하는 아세톤 등의 불순물을 제거하여 순도를 높여 사용하였으며[11], 산소와 수소는 정제하지 않고 순도 99% 이상의 가스를 사용하였다. 대기압에서 다이아몬드 증착을 행하였으며, 실험의 세부조건은 Table 1

Table 1. Experimental Conditions

Torch Diameter	1mm	cooling water	0.2~6.7 l/min
Substrate	Molybdenum	C_2H_2/O_2	0.93~1.15
C_2H_2	0.9~1.7 l/min	H_2/O_2	0~1
O_2	0.9~1.47 l/min	Subs. temp.	750~1100 °C
H_2	0.37~1.47 l/min	Deposition time	0.5~5hr
Total flow rate	1.9~4.64 l/min	Pressure	760torr

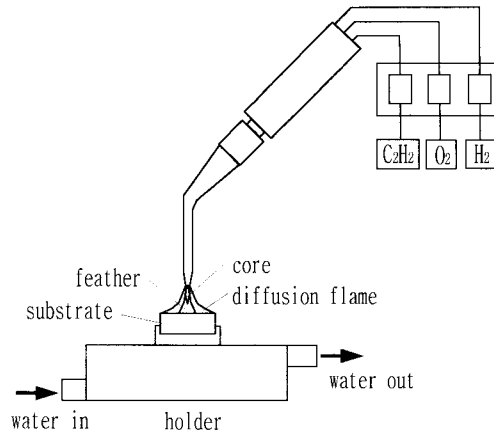


Fig. 1. Schematic diagram of combustion flame deposition apparatus.

과 같다. 반응가스의 유량은 아세틸렌, 산소 그리고 수소를 각각 0.9~1.7 l/min, 0.9~1.47 l/min, 0.37~1.47 l/min으로 하였다. 총유량은 1.9~4.64 l/min으로 하였다. C_2H_2/O_2 유량비는 0.93에서 1.15까지 변화시켰으며, H_2/O_2 유량비는 0에서 1까지 변화시키며 실험을 하였다. 토치와 기관 사이의 거리는 3~20mm, 증착시간은 30분에서 5시간까지 변화시켜가며 실험하였다. 그리고 기관온도는 optical pyrometer로 측정하였으며, 토치와 기관 사이의 거리 변화에 따라 750~1100 °C까지 변화시켰다. 기관은 직경 1 inch의 몰리브덴을 샌드페이퍼로 폴리싱을 한 후, 5 μ m의 다이아몬드 파우더로 초음파 전처리를 하여 사용하였다. 기관온도, C_2H_2/O_2 유량비, H_2/O_2 유량비 그리고 증착시간 변화에 따른 실험을 하였다.

여러 실험조건의 변화에 따른 다이아몬드 결정의 형태, 성장속도, 구조 그리고 순도 등을 분석하였다. 증착된 결정의 형태 및 성장속도는 SEM(Scanning Electron Microscope, Hitachi X-650)을 사용하여 분석하였다. XRD(X-ray diffractometer, PW 1710 Philips社)를 사용하여 결정성 및 증착된 필름의 전

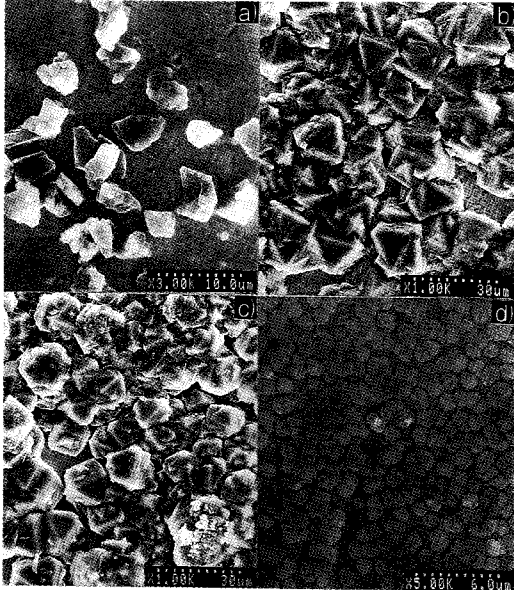


Fig. 2. SEM micrographs of diamond film deposited at various substrate temperature ($C_2H_2/O_2 = 1.07$, $H_2/O_2 = 0.3$).
a) 830°C b) 900°C c) 980°C d) 1060°C

환율을 분석하였다. 마지막으로 Raman Spectroscopy를 이용하여 다이아몬드 필름의 순도와 증착여부를 최종 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 기판온도의 영향

온도가 증가할수록 표면의 활성도가 증가하여 핵생성밀도는 증가하였지만, 비정질화 되는 경향을 보였다. 산소에 대한 아세틸렌 유량비가 1.07, 산소에 대한 수소 유량비가 0.3, 증착시간이 2시간인 조건하에서 기판온도에 따른 필름 형상을 Fig. 2~Fig. 4에 나타내었다. 기판온도는 optical pyrometer로 측정하였다. Fig. 2는 기판온도 변화에 따른 다이아몬드 결정의 형태 및 구조를 관찰한 SEM 결과이다. 830°C인 경우 입자의 결정성은 보이지만 밀도가 희박함을 알 수 있으며, 900°C인 경우 결정성이 가장 우수한 다이아몬드 필름이 형성되었다. 980°C에서 결정크기와 밀도가 증가하지만, 비정질카본이 미량 혼재되어 있는 것이 관찰되고, 1060°C인 경우 고온으로 인하

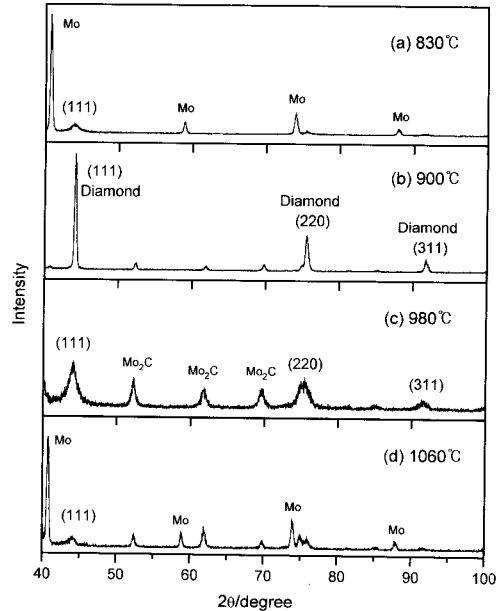


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of diamond film deposited at various substrate temperature.
a) 830°C b) 900°C c) 980°C d) 1060°C

여 다이아몬드 고유의 형태를 잃어, 비정질카본화되었다. X선 회절 분석의 결과를 Fig. 3에 나타내었으며, ASTM 자료에 보고된 천연 다이아몬드의 격자상수값과 잘 일치함을 볼 수 있었다. 다이아몬드 (111)면의 경우 면간 거리가 2.06Å이며 회절각은 43.9°이고, (220)면은 면간 거리가 1.26Å이며 회절각은 75.3°이다. 830°C에서는 핵생성 밀도가 희박하여 반응하지 않은 Mo이 많이 발견되었다. 900°C에서 다이아몬드의 (111), (220)면 피크가 뚜렷하여 결정성이 우수한 것을 확인할 수 있었다. 980°C, 1060°C로 온도를 증가시킬수록 다이아몬드의 특성 피크가 감소하고, 몰리브덴카바이드가 증가되는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 4에 Raman spectra 분석결과를 나타냈다. 900°C에서 다이아몬드의 고유 피크인 $1333cm^{-1}$ 가 가장 뚜렷하고, 온도를 증가시킬수록 감소하였으며, 1060°C에서는 비정질카본이 많이 생성되었음을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 기판 표면 온도가 900°C에서 (111), (220)의 결정면이 뚜렷한 결정성이 가장 우수한 다이아몬드 결정이 증착되었다. 온도를 증가시킬수록 필름의 성장속도가 증가하였으며 980°C에서

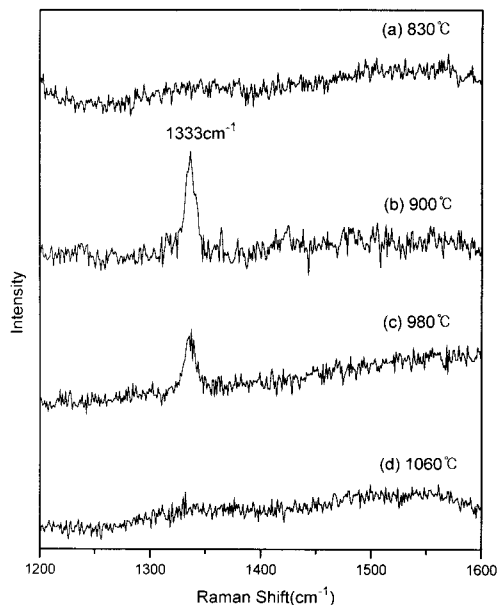


Fig. 4. Raman spectra of diamond film deposited at various substrate temperature.

a) 830°C b) 900°C c) 980°C d) 1060°C

밀도와 성장속도가 우수한 다이아몬드 필름이 증착되었다.

3.2. 산소에 대한 아세틸렌 유량비의 영향

기판온도 900°C, 산소에 대한 수소 유량비가 0.3 그리고 증착시간이 2시간 30분인 경우 산소에 대한 아세틸렌 유량비에 따른 실험결과를 Fig. 5~Fig. 7에 나타내었다. Fig. 5는 산소에 대한 아세틸렌 유량비에 따른 결정의 형태 및 구조 변화를 관찰한 SEM 결과이다. 아세틸렌의 유량비가 1.07 이하에서는 결정성이 우수함을 보여주고 있으며, 특히 1.0인 경우에는 (111)면과 (220)면이 혼재되어 있는 cubo-octahedral 구조를 보여주어 결정성이 가장 우수한 것을 볼 수 있다. 아세틸렌의 유량비가 1.07 이상에서는 각의 구별이 잘 안되고 점차 구형화되어 비정질카본화되는 것을 볼 수 있으나, 핵생성밀도와 증착속도는 증가하였다. 이것은 유량비의 증가로 H원자, OH 등의 O-라디칼들이 감소하고 C-라디칼이 급속히 증가하여 C₃, C와 C₂가 CH_x(X=1~3) 라디칼보다 더 많아서, 불꽃 내부의 고온의 C-라디칼들이 모두 다이아몬드로 증착되지 못하고 비정질카본으로 성장되었

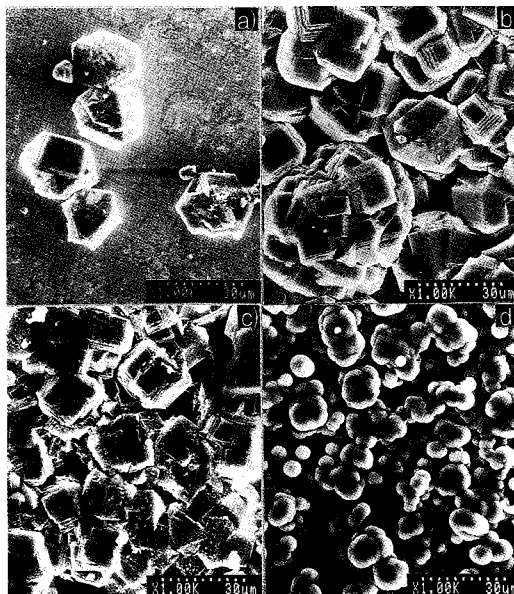


Fig. 5. SEM micrographs of diamond film deposited at various C₂H₂/O₂ ratio (T_s=900°C, H₂/O₂=0.3).

a) 0.97 b) 1.0 c) 1.07 d) 1.15

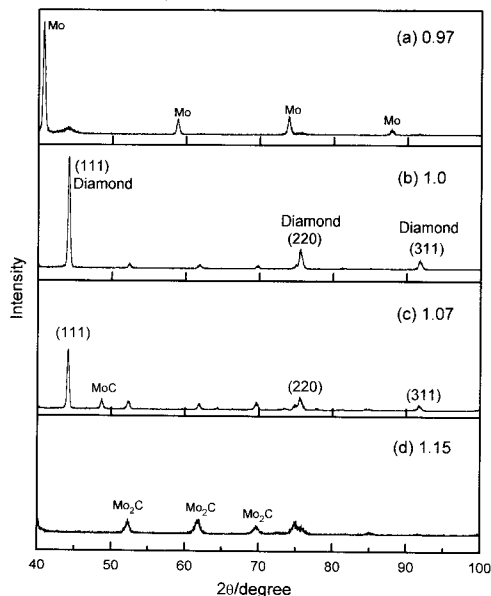


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of diamond film deposited at various C₂H₂/O₂ ratio.

a) 0.97 b) 1.0 c) 1.07 d) 1.15

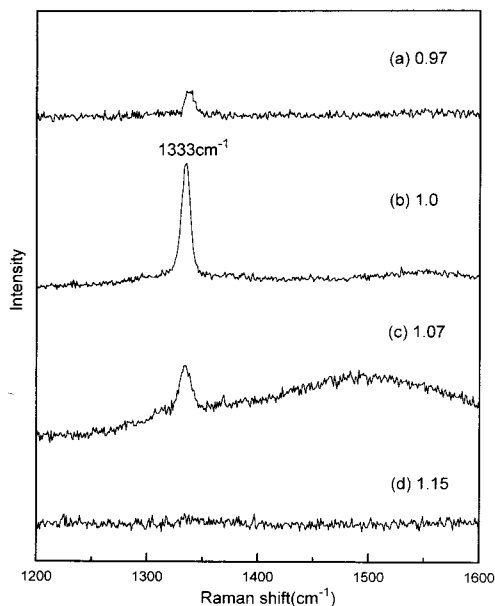


Fig. 7. Raman spectra of diamond film at different C_2H_2/O_2 ratio.

a) 0.97 b) 1.0 c) 1.07 d) 1.15

기 때문에 판단된다[12, 13]. X선 회절 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 산소에 대한 아세틸렌의 유량비가 0.97인 경우 핵생성밀도가 희박하여 반응하지 않은 Mo 기판의 피크가 강하게 나타났으며, 아세틸렌의 유량비가 1.0에서 다이아몬드의 (111)면과 (220)면의 고유 피크가 가장 두드러졌다. 유량비가 증가할수록 다이아몬드의 고유 피크는 감소하고 Mo_2C , MoC 등의 몰리브덴 카바이드 피크가 증가되는 경향을 보여주고 있다. 다이아몬드의 순도를 확인하기 위한 Raman spectra 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 산소에 대한 아세틸렌의 유량비가 0.97에서는 다이아몬드 필름의 성장이 미약한 것을 확인할 수 있었고, 유량비가 1.0에서 $1333cm^{-1}$ 의 다이아몬드 고유피크가 가장 뚜렷하여 결정성이 가장 우수한 것을 알 수 있었다. 유량비가 1.07에서는 다이아몬드 피크의 강도가 감소하고 FWHM(Full Width at Half Maximum)이 넓어졌으며, $1500cm^{-1}$ 부근에서 넓게 솟아 오른 것을 볼 수 있다. 이는 다이아몬드 필름에 많은 비정질카본이 혼재되어 있음을 보여준다.

이상과 같은 결정구조, 형태, 순도 및 성장속도에 관한 분석결과로부터 산소에 대한 아세틸렌의 유량비

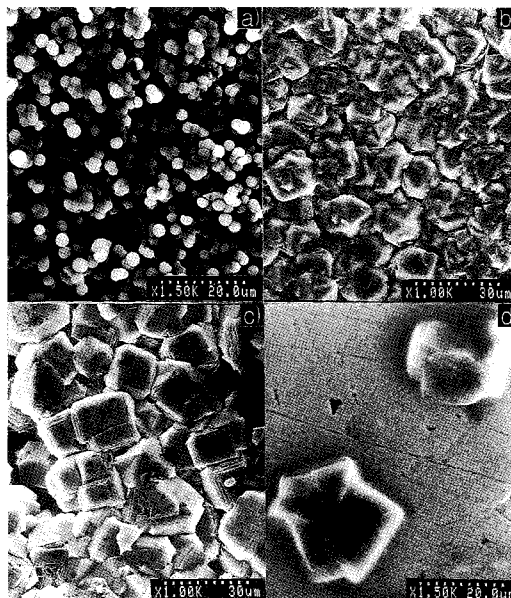


Fig. 8. SEM micrographs of diamond film deposited at various H_2/O_2 ratio ($T_s=900^\circ C$, $C_2H_2/O_2=1.0$).

a) 0 b) 0.3 c) 0.5 d) 0.7

를 증가시킬수록 핵생성밀도가 증가하여 성장속도는 증가하지만, 유량비를 1.07 이상 증가시키면 결정이 구형화되어 비정질카본이 생성되는 것을 알 수 있었다. 본 실험의 결과 산소에 대한 아세틸렌의 유량비가 1.0인 경우 (111), (220)면이 발달한 결정성이 가장 우수하고 밀도가 큰 다이아몬드 필름이 증착되었다.

3.3. 산소에 대한 수소 유량비의 영향

수소 가스의 유량비(H_2/O_2)는 증착된 다이아몬드 필름의 순도에 영향을 준다. 불꽃 내의 수소 원자가 표면 활성화와 에칭 작용을 하므로, 수소가스의 첨가는 다이아몬드 핵을 안정화시키고 필름의 질을 향상시키는데 기여한다고 보고되어 있다[14, 15]. 산소 아세틸렌 연소염에 수소를 첨가하여 핵생성밀도를 높이고, 결정성을 우수하게 하였다. 산소에 대한 아세틸렌의 유량비가 1.0, 기판온도가 $900^\circ C$ 인 경우 산소와 수소의 유량비에 따른 실험결과를 Fig. 8~Fig. 10에 나타내었다. Fig. 8은 산소에 대한 수소의 유량비의 변화에 따른 SEM 사진 결과이다. 수소를 첨가

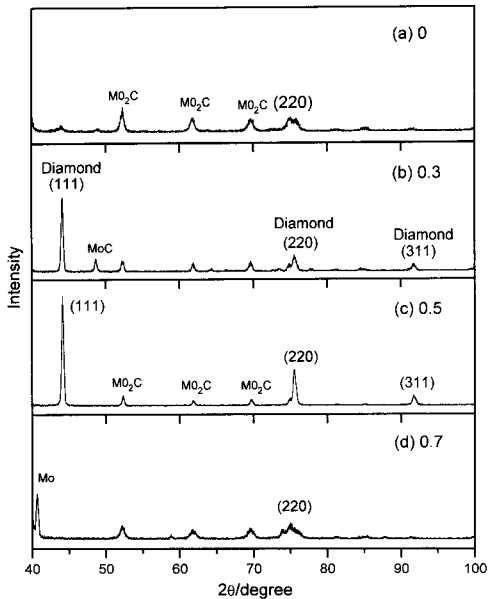


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of diamond film deposited at various H_2/O_2 ratio.
a) 0 b) 0.3 c) 0.5 d) 0.7

하지 않은 경우는 결정이 구형화된 비정질카본이 생성된 것을 볼 수 있으며, 수소의 유량비를 증가시킬수록 결정성이 우수해지는 것을 알 수 있었다. 산소에 대한 수소의 유량비가 0.3, 0.5인 경우에 결정성과 밀도가 우수한 다이아몬드 필름이 증착되었으며, 특히 0.5인 경우에 cubo-octahedral 구조를 가진 결정성과 결정크기가 가장 우수한 다이아몬드 필름이 증착되었다. 유량비가 0.7에서는 밀도가 희박해지는 것을 알 수 있었다. X선 회절 분석 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 수소를 첨가하지 않은 경우 다이아몬드로 성장하지 못하고 다이아몬드 성장의 모체가 되는 Mo_2C 가 지배적으로 나타났다. 수소의 유량비를 증가시킬수록 Mo_2C 및 MoC 피크가 감소하고 다이아몬드의 (111)면과 (220)면의 피크가 증가함을 알 수 있었으며, 특히 유량비가 0.5인 경우에 (111)면과 (220)면의 피크가 가장 뚜렷하여 결정성이 가장 우수한 다이아몬드 필름이 증착된 것을 알 수 있었다. 산소에 대한 수소의 유량비가 0.5 이상에서는 다시 다이아몬드 고유 피크가 감소함을 볼 수 있는데, 이는 과포화된 수소원자에 의해 예칭작용이 활발해져서 다이아몬드 성장 메커니즘을 억제한 것으로 생각된다.

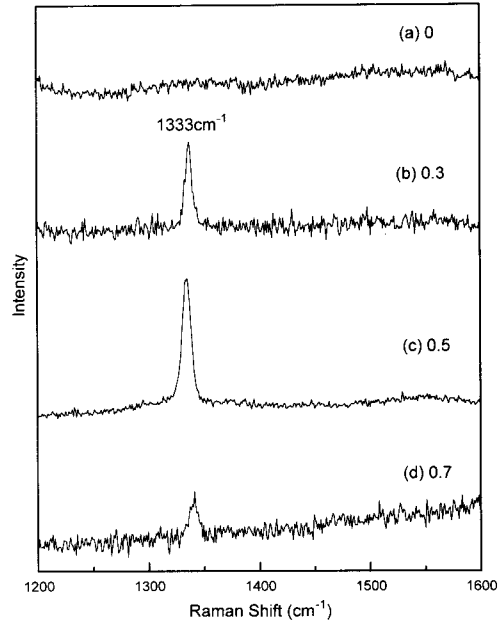


Fig. 10. Raman spectra of diamond film deposited at various H_2/O_2 ratio.
a) 0 b) 0.3 c) 0.5 d) 0.7

다. 다이아몬드의 순도를 확인하기 위한 Raman spectra 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 산소에 대한 수소의 유량비를 증가시킬수록 다이아몬드의 $1333cm^{-1}$ 의 고유 피크가 뚜렷해지는 것을 확인할 수 있었으며, 0.5인 경우에 다이아몬드 피크가 가장 강하게 나타났다. 수소의 유량비가 0.7인 경우에는 다이아몬드의 고유 피크가 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 과포화된 수소원자에 의해 다이아몬드 밀도가 감소되었기 때문인 것으로 생각된다.

이상과 같은 실험결과로부터, 산소에 대한 수소의 유량비를 증가시킬수록 수소의 효과적인 예칭작용으로 다이아몬드의 결정성을 우수하게 하였다.

3.4. 증착시간의 영향

산소에 대한 아세틸렌의 유량비가 1.0, 산소에 대한 수소의 유량비가 0.5 그리고 기판온도가 $900^{\circ}C$ 인 최적조건에 대하여 증착시간의 증가에 따른 실험결과를 Fig. 11과 Fig. 12에 나타내었다. 증착시간의 변화에 따른 성장막의 두께변화를 측정하기 위한 성장단면의 SEM 사진을 Fig. 11에 나타내었다. 증착시간을 30분에서 5시간으로 증가시킬수록 결정의 크기

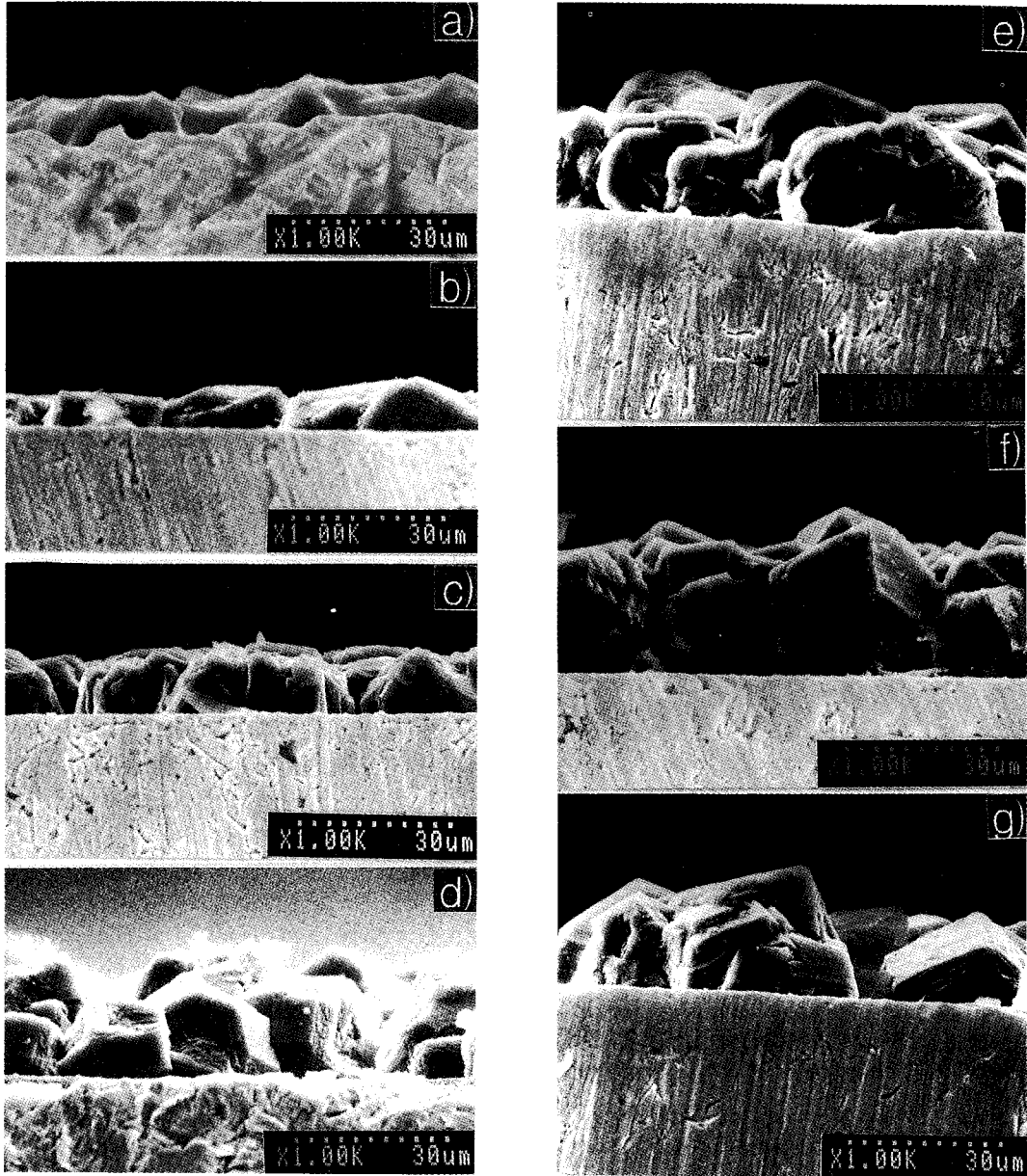


Fig. 11. SEM micrographs of cross sections of diamond film deposited at various deposition time ($T_s=900^\circ\text{C}$, $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2=1.0$, $\text{H}_2/\text{O}_2=0.5$). a) 0.5hr b) 1hr c) 1.5hrs d) 2hrs e) 3hrs f) 4hrs g) 5hrs

가 증가하고, 다이아몬드 필름의 두께가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 증착시간에 따른 다이아몬드 필름의 두께를 plot하면 Fig. 12와 같다. 같은 증착시간에서 실험한 세 개의 기관에 대해서 각각의 다이아몬드 필

름의 평균 두께로 나타내었다. 증착시간의 증가에 따라 다이아몬드 필름의 두께가 증가되는 것을 확인할 수 있었으며, 3시간 이후에는 거의 증가하지 않았다.

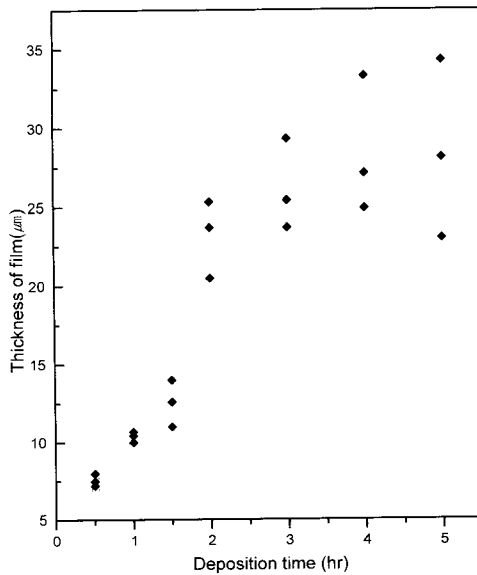


Fig. 12. Thickness of growth section of diamond film deposited at various deposition time.

4. 결 론

본 실험에서는 대기 중에서 아세틸렌 연소염에 수소를 첨가한 장치를 이용하여 다이아몬드 필름의 증착 과정을 고찰하였으며, 기판온도, 산소에 대한 아세틸렌 유량비, 산소에 대한 수소 유량비 그리고 증착시간에 따른 다이아몬드 필름의 변화를 고려한 결과는 다음과 같다.

1) 기판 온도의 증가에 따라 기판의 흡착밀도가 증가하여 성장속도가 증가하였다. 그러나 1000℃ 이상에서는 비정질카본화되고 수소원자에 의해 에칭되어서 성장속도가 감소하였다.

2) 산소에 대한 아세틸렌의 유량비가 증가할수록 성장속도는 증가하였지만 결정 형태가 구형화되며 비정질카본이 많이 증착되었다.

3) H₂를 첨가하면, 표면 활성도가 향상되어 다이아몬드 핵성장밀도가 증가되었으며, 비정질카본을 에칭시켜 우수한 결정성의 다이아몬드를 얻을 수 있었다.

4) 증착시간을 증가시키면 다이아몬드 필름의 두께가 증가하였으나, 3시간 이후에는 증착 두께가 거의 변화하지 않았다.

5) 기판온도가 900℃, 산소에 대한 아세틸렌의 유량비가 1.0 그리고 산소에 대한 수소의 유량비가 0.5인

경우 결정성이 우수하고 밀도가 큰 다이아몬드가 증착되는 최적조건임을 확인하였다.

감 사

본 연구는 1995년 산학협동재단의 연구비 지원으로 연구되었으며, 이에 깊이 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Mitsubishi Metal Corp. Japanese Pat. Appl. JP60/201879A2, Oct. 12(1985).
2. N. Fujimori, A. Doi, Jap. Pat. Appl. JP86, 251, 8 (1986).
3. Sumitomo Electric Industries, Ltd., Jap. Pat. Appl. JP60/57993, April. 3(1985).
4. E. Meeks, R. J. Kee, and D. S. Dandy, *Combustion and Flame*, **92**, 144-160(1993).
5. Y. Hirose, *1st Int. Conf. on New Diamond Science and Technology*, Tokyo(1988).
6. Y. Hirose and Y. Terasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, L519(1986).
7. D. B. Oaks, J. E. Butler, K. A. Snail, W. Carrington, and L. M. Hanssen, *J. Appl. Phys.*, **69**, 2602(1991).
8. W. Zhu, B. H. Tan, J. Ahn, and H. S. Tan, *J. Mat. Sci.*, **30**, 2130-2138(1995).
9. M. Murayama, K. Uchida, *Combustion and Flame*, **91**, 239-245(1992).
10. W. A. Carrington, L. M. Hanssen, K. A. Snail, D. B. Oakes, and J. E. Butler, *Metallurgical Transactions* **20A**, 1282-1284(1989).
11. C. M. Marks and H. R. Burris, J. Grun, K. A. Snail, *J. Appl. Phys.*, **73**, 755-759(1993).
12. Y. Matsui, H. Yabe, and Y. Hirose, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 1552-1560(1990).
13. B. W. Yu and S. L. Girshick, *J. Appl. Phys.*, **75**, 3914-3923(1994).
14. G. Zhimeng, Y. Sheng, and L. Heyi, *J. Mat. Sci. Lett.*, **14**, 244-246(1995).
15. Lawrence S. Pan and Don R. Kania, "Diamond: electronic properties and applications", 64-66, Kluwer Academic Publishers(1995).