

아세틸렌 불꽃에 의한 다이아몬드 합성

이윤석 · 박윤휘 · 이태근 · 정수진

서울대학교 무기재료공학과
(1992년 9월 21일 접수)

Diamond Synthesis by Acetylen Flame

Y.S. Lee, Y.H. Park, T.K. Lee and S.J. Chung

Department of Inorganic Material Engineering, Seoul National University

(Received September 21, 1992)

요 약

아세틸렌 불꽃을 이용하여 다이아몬드를 합성함에 있어서 온도, 유량비(산소/아세틸렌)에 따른 성장외형변화를 연구함으로써, 균일한 다이아몬드 박막을 성장시키기 위한 실험조건과 함께 다이아몬드 성장기구를 고찰하였다. 실리콘과 알루미늄을 기판으로 이용하여, 유량비가 0.9 이상이고 기판에 균일하고 치밀한 긁힘을 주었을 때와 노즐과 기판 사이의 경사도를 주었을 때, 외형이 뚜렷이 발달한 다이아몬드를 균일하게 성장시킬 수 있었다. 또한 60 μm 크기의 고립된 다이아몬드 결정입자를 합성할 수 있었다. 기판의 온도가 증가함에 따라 결정의 외형이 {111} 면으로 된 정팔면체(850°C 이하)에서 {111} 면과 {100} 면이 함께 발달한 cubo-octahedron(850~950°C)으로 변화하였으며, 그 이상의 온도에서는 {111} 면이 거칠어지기 시작하여 오목한 형태로 변하며(950~1050°C), 그 위에 새로운 면들이 자라서 {111} 면은 완전히 퇴화되었다(1050~1150°C). 이러한 외형변화의 이유는 온도와 과포화도에 따른 각 면의 성장 정도가 다르기 때문이며, {111} 면의 특이한 경향성은 면의 불안정성과 쌍정의 생성으로 설명할 수 있다.

ABSTRACT

Uniform diamond films in a few mm^2 size and locally isolated diamond single crystals in size of 60 μm were synthesized on Si-wafer and Al_2O_3 substrate by the method of acetylene flame. The effects of substrate temperature and flow ratio of oxygen to acetylene on the morphology of deposited diamond were investigated. According to the observations of growth behavior of diamond on Si substrate with respect to substrate surface pretreatment and flow ratio, it was shown that well faceted diamonds could grow uniformly when flow ratio was above 0.9 and substrates were densely scratched. With increasing substrates temperature, the crystal morphology changes from octahedron bounded by only {111} plane below 850°C to cubo-octahedron with almost equal development of {111} and {100} plane in the temperature range of 850~950°C. Between 950~1050°C, the {111} faces become rough and concave. Above 1050°C, new crystallites begin to grow on concave {111} surface and overall morphology looks like cubo-octahedron with degenerated {111} faces. These changes of morphology can be understood in terms of the different growth mode of each crystallographic plane with respect to the substrate temperature and supersaturation. And the observed phenomena on {111} planes can be related to the face instability and twin generation.

1. 서 론

다이아몬드는 모든 물질중에서 가장 단단하고 열전도도가 크다. 또한 고온 산소 분위기가 아니면 화학적 내성이 크고 산, 알칼리에 부식되지 않으며, 순수한 상태에서는 부도체이지만 붕소 등을 첨가하면 반도체로 응

용될 수 있다¹⁾. 인공적으로 다이아몬드를 합성하려는 노력은 오래전부터 있어 왔으며, 합성방법에 따라 고온 고압 조건하에서 다이아몬드 단결정을 성장시키는 고압 합성법과 저압기상합성법으로 분류할 수 있다.

저압 기상 합성법은 진공 장치내에 탄화수소와 수소의 혼합기체를 흘려 보내면서 고온의 필라멘트나 플라즈마

를 이용해 이들을 분해하여 다이아몬드 성장에 필요한 탄소 활성종을 얻는 방법이다²⁾. Hirose²⁾는 탄소 활성종을 대기압 상태에서 화학적 방법을 통해 얻을 수 있는 산소-아세틸렌 불꽃을 이용해 최초로 다이아몬드를 합성하였다. 이 방법은 진공장치 등을 이용하지 않으므로 장치가 비교적 간단하며 성장속도가 매우 빠르다는 장점을 가지고 있으나 실험변수의 제어가 힘들고, 넓은 면적에 균일한 박막을 성장시키기 어렵다는 단점이 있다³⁾. 이러한 증착 부위에 따른 불균질성을 없애기 위해서는 첫째, 기판을 움직여 기판전체를 증착시키거나, 둘째, 식각제(다이아몬드 이외의 상을 쉽게 기화시키는 성분)가 불꽃전체에 분포하는 flat diffusion flame을 사용하거나, 셋째 다이아몬드 성장의 유력한 precursor인 C_2H 와 식각제인 O, OH가 많은 휘염과 외염의 경계영역을 기판과 많이 접촉시킬 수 있는 경사법을 이용하는 방법이 제안되었다.

Kobashi⁴⁾ 등은 CVD에 의한 다이아몬드 합성에서 탄소함유가스의 농도가 클 경우 즉 낮은 과포화상태일 때 {100}면이 주로 발달하고, 농도가 작을 경우 즉 높은 과포화상태일 때는 {111}면이 주로 발달하였음을 보고하였다.

온도에 따라서도 결정의 외형이 바뀌는데 낮은 온도에서는 {111}면으로 이루어진 정팔면체기, 높은 온도에서는 {100}면이 잘 발달된 cubo-octahedron이, 더 높은 온도에서는 5회 대칭을 갖는 쌍정이 잘 관찰된다⁵⁾. 다이아몬드는 방향성이 있고 결합력이 강한 공유결합을 가지므로 표면에너지가 커서 외형이 뚜렷하게 발달한 개개 입자가 개별적으로 성장하며, 다이아몬드막은 이러한 입자들이 서로 접촉함으로써 이루어지게 된다⁶⁾. 그러므로 개개 입자의 성장외형이 박막의 균일성이나 질에 중요한 영향을 미치게 된다.

본 실험은 아세틸렌 불꽃을 이용하여 노즐과 기판의 경사도, 온도와 농도(유량비) 등의 실험조건에 따른 박막 형성 변화를 관찰함으로써 원하는 질과 형태의 다이아몬드 막을 얻기 위한 조건을 얻고자 하였다. 또한 결정의 성장외형의 관찰로 성장조건과 그에 따른 성장기구를 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 기판 준비

본 실험에서는 대표적인 반도체 재료이며 다이아몬드와 동일한 결정구조를 가지는 실리콘 단결정을 기판으로 사용하였다.

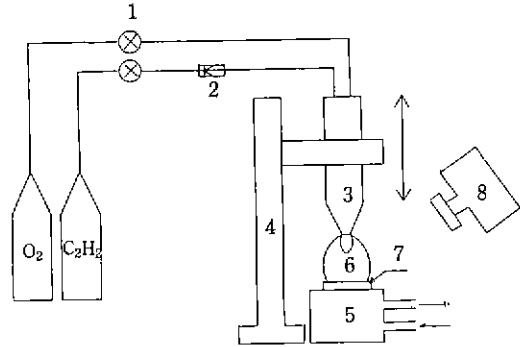


Fig. 1. Schematic diagram of diamond deposition system using $O_2-C_2H_2$ flame.

1. flow meter, 2. flashback arrester, 3. torch,
4. stand, 5. Cu chill, 6. flame, 7. substrate, 8. optical pyrometer

두께가 0.5 mm 정도인 (100) Si wafer를 1 cm×1 cm로 자른 다음, 다이아몬드 페이스트 1 μm, 3 μm, 9 μm 및 SiC 연삭 종이 #1200~#600를 이용하여 표면처리를 하였다. 알루미늄 기판은 자체 경도가 크므로 연삭 종이 #110~#220를 먼저 사용한 후, 그 다음은 Si와 같은 방법으로 표면처리를 하였다.

표면처리가 끝난 기판은 표면의 불순물, 특히 다이아몬드 페이스트 사용으로 인한 다이아몬드 입자가 표면에 남아있는 것을 방지하기 위해 아세톤을 용매로 약 10분간 초음파 세척을 하였다.

2.2. 성장 실험

Fig. 1은 실험에 사용된 장치의 개략도이다. 우선 산소와 아세틸렌의 유량을 유량계로 조정하여 휘염을 형성시키고 기판을 불꽃의 휘염영역에 놓이도록 하여 다이아몬드를 합성하였다. 노즐의 축 방향과 기판면의 수직방향과의 각도(θ)를 변화시키며 증착실험을 하였다. 불꽃의 온도가 매우 높으므로 기판은 냉각수가 흐르는 구리판 위에 놓고 냉각수의 양과 기판과 구리판 지지대 사이의 접촉 정도를 변화시켜 온도를 조절하였다. 기판의 온도는 600~3000°C 까지 측정 가능한 optical pyrometer (Minolta, TR-630)를 써서 측정하였다. 이때 optical pyrometer의 온도 오차 범위는 $\pm 3^\circ C$ 였다. 실제 기판의 온도는 부위에 따라 다를 것이며 오차도 이보다는 훨씬 클 것이다. 이상의 실험조건을 Table 1에 나타내었다.

2.3. 분석 및 현미경 관찰

생성된 다이아몬드 박막을 XRD와 Raman 분광기를

Table 1. Deposition Conditions

Substrates	Si, Al ₂ O ₃
Scratch	Diamond paste (3, 9 μm)
Substrate Temperature	750~1200°C
Total Flow	3 LPM
Flow Ratio (R=O ₂ /C ₂ H ₂)	0.90~0.95
Deposition time	1 hour

이용하여 다이아몬드의 생성유무와 상분석을 행하였으며, 광학현미경과 주사전자현미경을 이용하여 표면형상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 경사법에 의한 다이아몬드의 합성

노즐과 기판을 수직하게 하고 아세틸렌 불꽃으로 합성한 다이아몬드 박막의 증착양상은 증착된 부분의 중심영역에서는 다이아몬드 형성에 필수적인 H⁺, O, OH⁻ 식각제⁷⁾의 부족으로 구형의 비정질 탄소만이 증착되었고 외부로 갈수록 다이아몬드의 sp³ 결합을 안정화시키고, 흑연의 sp² 결합을 식각시켜주는 radical들의 다량 존재로 결정형이 잘 발달한 다이아몬드 박막이 바깥쪽의 환형으로 좁은 영역에 걸쳐 증착되었다.

그러나, 다이아몬드와 흑연생성의 precursor인 C_mH₂의 농도가 작아서 다이아몬드의 성장속도가 매우 느리게 된다⁸⁾. 이 직립법을 이용하여 균질한 다이아몬드를 성장시키기 위해서는 긴 증착시간이 요구된다.

본 연구에서는 경사법을 사용하여 비교적 빠르게 균질한 다이아몬드 박막을 수 mm²의 넓이로 성장시킬 수 있었으며, 합성한 다이아몬드 박막을 Fig. 2에 나타내었고, Fig. 3, 4에 나타낸 것과 같이 X선 및 Raman Spectroscopy를 이용하여 합성된 박막의 다이아몬드상의 존재를 확인하였다.

Fig. 3은 900°C에서 1시간 동안 Si 위에 증착시킨 다이아몬드 막에 대한 XRD 결과이다. 다이아몬드 {111} peak와 SiC의 것으로 보이는 작은 peak들이 얻어졌으며 흑연의 peak는 나타나지 않았다. 이때 SiC의 peak로 판단되는 이유는 JCPDS card에서 Si, C, O, H 등으로 이루어질 수 있는 화합물을 찾아서 등정한 결과 SiC와 가장 유사하였기 때문이다. Fig. 4는 증착된 다이아몬드에 대한 Raman 결과이다. (a)와 (b)는 각각 850°C와 950°C에서 증착시킨 다이아몬드 입자에 대한 Raman 스펙트럼이다. 각 입자의 외형은 (a)의 경우 정팔면체를 이



Fig. 2. Diamond films at various deposition temperature and substrates Pre-treatment: during 5 min, 9 μm diamond paste polishing. Flow ratio: O₂/C₂H₂=0.94±1
(a) 850°C on Si, (b) 950°C on Si, (c) 900°C on alumina

루었으며 (b)는 {100}면이 보다 발달한 cubo-octahedron 모양이었다. 개개의 입자의 크기가 micro Raman의 beam 크기보다 충분히 크기 때문에 (a)는 (111)면, (b)는 (100)

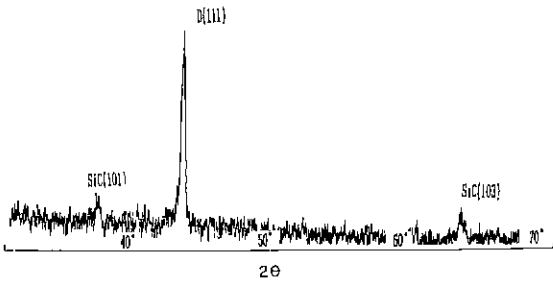


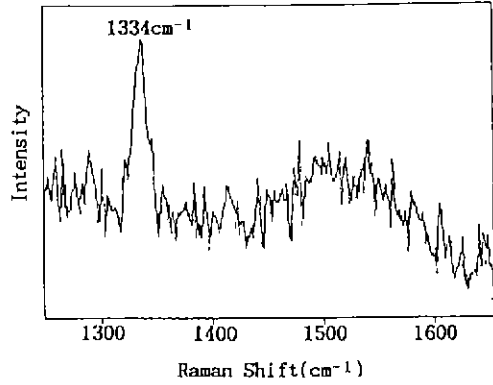
Fig. 3. XRD peaks of diamond deposited on Si at 950°C for 1 hour. Only diamond (111) peak is shown. No graphite peak is found.

면에서 초점을 맞추어 spectrum을 얻을 수 있었다. 다이아몬드 peak인 1334 cm^{-1} 에서의 강도는 (a)의 경우가 다소 크게 나타났지만 1550 cm^{-1} 을 중심으로 하는 넓은 영역의 비정질상의 peak는 (b)보다 (a)에서 더 강하게 나타났다. (c)는 (a)와 같은 시편에서 beam을 입자들의 경계영역에 맞춘 것이다. 이 경우 비정질상의 영역에 매우 큰 강도의 peak이 나타났다. 이것은 입자와 입자가 만나서 생기는 입계에서 완전한 sp^3 결합을 이루지 못하고 비정질상이 생겨나기 때문으로 보인다.

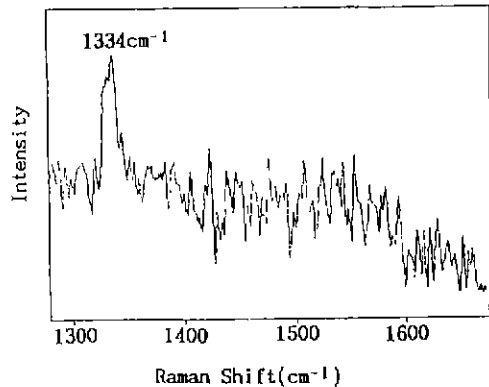
증착된 각각의 박막을 관찰해보면 막을 이루는 개개 결정의 외형에 따라 막의 질이 달라짐을 알 수 있다. 즉, Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 개개 결정이 정팔면체를 이루는 경우에는 이미 성장한 입자의 면위에 다시 2차 입자들이 성장하여 막의 균일도가 떨어지는 반면에, Fig. 2(b)처럼 개개 입자가 cubo-octahedron을 이루는 경우에는 균일하고 깨끗한 표면을 유지하고 있다. 이때 '표면'은 개개입자의 표면을 의미하며, 이 표면에 2차 입자의 성장이 적었고, Raman spectroscopy 등의 분석결과에 의하면 비정질 peak도 Fig. 2(a)보다도 작게 나타났다. 따라서 좀 더 좋은 질의 막을 얻기 위해서는 성장하는 개개 입자의 외형을 제어해야 할 필요가 있다. 또한 결정의 성장외형을 연구함으로써 결정성장기구에 대한 정보를 얻을 수 있다. 본 논문에서는 아세틸렌 불꽃법에서 일반적으로 가장 중요한 실험변수인 유량비(산소/아세틸렌)와 기판의 온도에 따른 성장외형변화를 살펴보았다.

3.2. 유량비에 따른 변화

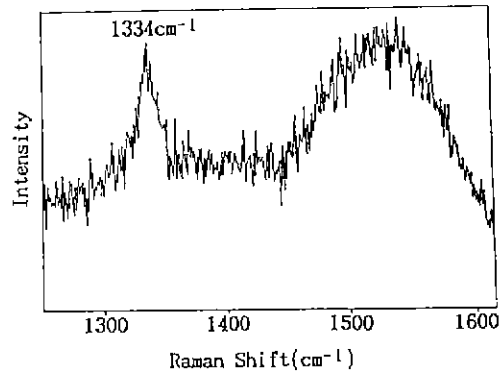
산소와 아세틸렌의 불꽃은 유량비가 매우 작으면 내열과 외염만이 존재하며 안정한 휘염은 유량비가 0.75 이상되어야만 얻을 수 있다. 또한 유량비가 1에 가까우면



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. Raman spectroscopy results for diamond deposited on Si. The peak at 1334 cm^{-1} is characteristic of diamond. Broad peak around $1500\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ is from amorphous carbon (mixture of sp^3 and sp^2 bonding). (a) and (b) are micro-Raman and represent single particle's surface. (c) is taken with the beam focusing particle boundary. deposition condition: (a), (c) 850°C , (b) 950°C .

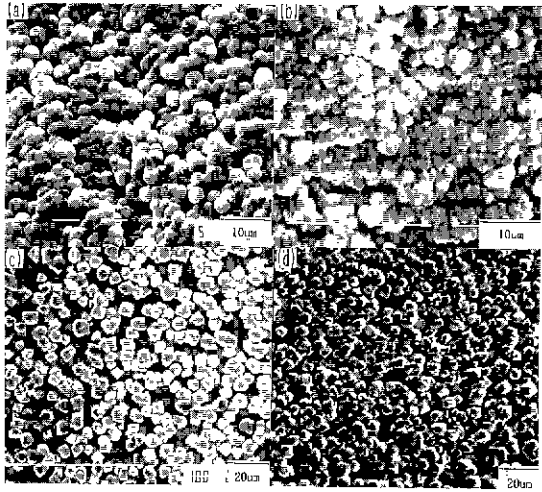


Fig. 5. Effect of flow ratio ($R=O_2/C_2H_2$) for diamond deposition on Si.
Substrate temperature: 850~900°C range.
Pre-treatment: during 5 min, 9 μm diamond paste polishing.
(a) $R=0.75$, (b) 0.85, (c) 0.88, (d) 0.92

불꽃이 매우 불안정하여 실험을 하기 어려웠다. 본 실험에서는 유량비를 0.75에서 0.95까지 변화시켰다.

Fig. 5는 유량비에 따른 증착상의 변화를 나타낸 것이다. (a)는 매우 낮은 유량비인 경우로서 완전히 구형의 비정질 탄소(DLC: diamond like carbon)가 치밀하게 증착되어 있다. 유량비가 증가함에 따라 외형의 각이 나타나기 시작하여(b, c) 0.9 이상에서는 외형이 잘 발달한 다이아몬드를 얻을 수 있었다(d). 또한 유량비가 작을수록 같은 정도의 기판 굽힘에서 훨씬 치밀한 막이 빠른 시간안에 형성됨을 알 수 있었다.

이러한 실험결과는 유량비가 작을 경우 비정질 탄소가 증착된다는 보고와 일치한다⁹⁾. 즉, 완전히 다이아몬드로 자랄 경우 3차원적인 sp^3 결합구조로 이루어져 있기 때문에 각 결정학적 면마다 dangling bond의 방향이 일정하고, 여기에 다시 탄소 라디칼이 붙음으로써 정해진 방향으로의 성장이 이루어져 다면체 결정이 얻어진다. 그러나, 유량비가 작을 경우에는 비정질의 탄소(DLC)가 생성되는데, 이러한 비정질상은 sp^2 와 sp^3 의 혼합체로서 결합을 만족하지 못한 bond의 방향도 일정하지 않기 때문에 입자가 구형으로 성장하는 것이다.

3.3. 온도에 따른 결정 외형의 변화

앞의 실험결과로부터 0.92~0.95의 좁은 유량비 범위에서만 다이아몬드를 얻을 수 있음을 알 수 있었으며,

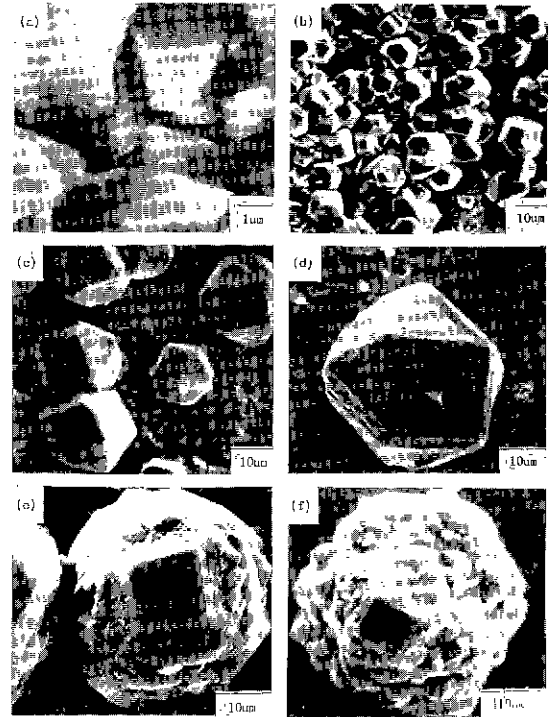


Fig. 6. Effect of temperature on crystal morphology.
Pre-treatment: during 5 min, 9 μm diamond paste polishing.
(a) 850°C on Si, (b) 950°C on Si, (c) 1000°C on Si, (d) 1050°C on Si, (e) 1100°C on alumina, (f) 1150°C on alumina

이 범위에서 유량비 변화에 따른 성장외형 변화는 관찰되지 않았다. 따라서 본 실험에서는 주로 기판의 온도에 따른 다이아몬드 성장외형 변화를 연구하였다. 다른 인자의 영향을 피하기 위하여 유량비는 0.94, 총 유량은 31 LPM, 증착시간은 1시간으로 고정하였고, 휘염의 끝부분에 기판을 위치시켰다. 또한 입자의 성장을 보다 자세히 관찰하기 위하여 scratch 밀도를 작게 하였다. 이와 같이 얻어진 입자의 SEM 사진을 Fig. 6에 나타내었다.

온도가 850°C 이하인 경우에는 성장한 입자의 외형이 모두 {111} 면으로 이루어져 있고, {100} 면은 전혀 관찰할 수 없었다(Fig. 6(a)). 850~900°C 에서는 {100} 면이 보이기 시작하지만 대부분의 입자는 {111} 면이 상대적으로 많이 발달한 truncated octahedron을 나타낸다. 이때, 초기에 생성되는 입자가 기판에 의해 반이 잘리어간 정팔면체이다가 성장하면서 꼭지점 부근에 {100} 면이 나타나는 것으로 보인다.

900°C 에서 950°C 사이에서는 두 면이 거의 같은 정

도로 발달하여 cubo-octahedron을 이루는 경우가 많다 (Fig. 6(b)).

온도가 950°C 를 넘으면 cubo-octahedron의 {100} 면은 smooth한 상태로 남아있는 반면에 {111} 면은 대부분 거칠어지기 시작한다. 1000°C 정도에서 성장한 결정의 {111} 면은 모두 거칠어 중심이 더 늦게 자라 속으로 패인 모양을 나타낸다(Fig. 6(c)). 1050°C 정도에서 성장한 결정에서는 오목한 {111} 면상에 새로운 입자가 성장하거나 (Fig. 6(d)), 오목한 {111} 면을 대치하는 새로운 평평한 면이 나타나는 것을 볼 수 있다. 1100~1150°C 정도에서 성장한 입자는 cubo-octahedron의 {111} 면이 완전히 퇴화하고 그 자리에 새로운 면들이 자라난 것을 볼 수 있다(Fig. 6(e), (f)). 1150°C 이상의 온도에서는 외형을 알아볼 수 있는 상을 전혀 얻을 수 없었는데 이것은 이 온도 이상에서 전체 반응이 계면 반응 지배 단계에서 물질 전달 지배 반응으로 바뀌기 때문에 결정의 각(facet) 이 사라지는 것으로 생각되며, 동시에 흑연화가 일어나는 것으로 보인다.

3.4. 이론적 고찰

위의 실험결과에서 가장 주목할 만한 점은 (i) 비평형 외형인 {100} 면이 나타나며 {111} 과 {100} 의 상대적인 발달 정도가 온도에 따라 변한다는 점과 (ii) 높은 온도 범위에서 {111} 면이 거친 표면 형상을 보이며 오목(concave)해진다는 점이다.

우선 {100} 면의 발달에 대해서는 2가지로 나누어 생각해 볼 수 있다. 상대적으로 어떤 결정면이 더 빨리 자라나는 그 성장 환경에서 각 면의 표면에너지비에 크게 의존한다. 탄소 원자만을 고려한 평형 표면에너지 계산결과와는 달리 성장 환경에 존재하는 수소 원자까지 고려한 계산결과에 따르면 다이아몬드의 각 면이 수소 원자로 덮혀 있을 경우 {110} 면과 {100} 면의 에너지가 {111} 면보다 낮을 수 있다^{10,11}. 이러한 계산결과는 에너지 측면에서 {100} 면이 나타날 수 있는 근거를 제시해 준다. 그러나 이러한 계산의 결론은 CVD 온도 범위에서 {110} 면이 가장 발달하는 것을 예측하고 있으며, {100} 면과 {111} 면의 온도에 따른 발달 정도에 있어서 본 실험 및 일반적인 보고자¹⁰들의 경향성과는 반대의 현상을 보이고 있다. 따라서 {100} 면의 발달은 다른 측면에서의 설명이 필요하다.

기상으로부터의 물질전달이나 반응생성물(기체)의 제거가 전체 반응을 지배하지 않는다면, 다이아몬드의 성장속도 R은 일반적으로 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다¹².

$$R = C \cdot k_A \cdot [*] \cdot n_A$$

C는 상수, k_A 는 precursor A가 교체되는 반응의 속도 상수, [*]는 표면 빈자리의 분율, n_A 는 A의 농도이다.

수소가 존재하지 않는 상태에서 깨끗한 상태의 다이아몬드 표면은 불안정하여 재구성(reconstruction)되지만 수소가 존재하는 경우에는 수소 원자가 다이아몬드의 표면의 부족한 결합을 만족시켜 주는 것으로 알려져 있다¹³. 다이아몬드의 표면이 수소로 덮혀있기 때문에 탄화 수소가 표면에 붙어 다이아몬드의 성장이 이루어지기 위해서는 표면의 수소가 떨어져나가 빈자리를 만들어 주어야 한다. Frenklach 등^{14,15}은 이러한 표면 수소 추출 반응이 전체 표면 반응의 지배 반응이라고 하였으며 양자 화학적인 계산을 통해 73 kJ/mol의 활성화에너지를 구했다. 수소 추출 반응이 이러한 활성화에너지를 가지므로 온도가 높아질수록 표면 빈자리의 분율은 증가할 것이다.

또한 {111} 면이 측면 성장을 하기 위해서는 3~4개의 원자로 이루어진 핵의 생성이 필요하다. 과포화도가 증가하면 이러한 다원자 핵의 생성이 쉬워지므로 <111> 방향의 성장속도가 빨라져서 {100} 면이 나타날 수 있다. 실제로 Kobashi 등¹⁶은 수소와 메탄의 농도비를 변화시키는 실험을 통해 메탄의 농도가 증가할수록 외형이 {111}에서 {100}으로 변화한다고 보고하였다. CVD 다이아몬드 합성에서의 온도와 과포화도의 관계는 어떤 탄화수소기가 다이아몬드 성장의 주 성장기종인지를 알아야만 정확히 이해할 수 있다. 이에 대해서는 아직 확실한 결론이 나와 있지 않지만 Mass spectroscopy¹⁶, Numerical calculation¹⁷, Carbon-13 isotropic study^{5b} 등의 결과에 따르면 메틸기(CH₃)와 아세틸렌(C₂H₂)이 성장의 주요 기종으로 보인다. 이러한 결과는 개개의 실험방법 및 환경에 따라 다소의 차이는 있을 수 있지만, 다이아몬드를 합성하는 많은 방법들이 비슷한 경향성을 보인다는 점에서 어느 정도의 공통점을 가지리라고 본다.

아세틸렌 불꽃을 이용해 다이아몬드를 합성시키는 경우 Matsui 등¹⁸은 수치계산을 통해 CH₃를 주요 기종으로 한 경우가 실험결과와 가장 잘 일치한다고 보고하였다. CH₃는 표면의 탄소가 수소에 의해 식각되어 생성된 메탄(C_(s)-C+4H→C_(s)+CH₄)에서 다시 수소가 추출되어(CH₄+H→CH₃+H₂) 생성된다. 따라서 온도가 높아질수록 이러한 표면 반응이 활발해져 CH₃의 양이 증가할 것이다. 온도에 따른 다이아몬드의 증기압이 크게 변하지 않는다면 온도가 올라갈수록 과포화도는 증가할 것이다. 결국 온도가 증가함에 따라 표면의 빈자리가 많아지고, 과포화도가 증가함에 따라 성장에 필요한 핵 생성이 쉬워져서 {111} 면의 성장이 빨라지게 될 것이다. {111} 면은 km-

ked surface(PBC 이론에 따른 분류)로서 수직성장을 위해 다원자 핵생성이 필요하지 않고, 표면의 steric hindrance가 커서 과포화도 증가에 따른 성장속도 변화가 크지 않을 것이다. 그러므로 온도의 증가에 따라 {100} 면이 발달할 수 있다.

1000°C 이상의 온도에서 성장한 다이아몬드 결정의 {111} 면이 오탁해지는 것은 모서리 부근에서의 성장속도가 더 빨라졌기 때문이라고 볼 수 있다. 면의 중심보다 모서리 부분이 더 빨리 자라는 이유에 대해서는 일반적인 용액 또는 기상에서 결정이 성장할 때 나타나는 계면 불안정성에 대한 이론¹⁹⁾을 이용하여 다음과 같이 설명할 수 있다.

다면체 결정의 면이 균일하게 성장하기 위해서는 면의 수직 방향으로 농도구배가 일정해야 할 것이다. 즉,

$$\left. \frac{\partial N}{\partial n} \right)_{nm} = q = \text{const.}$$

이와 같은 경계조건을 이용하여 결정 주위의 확산 field를 구하면 과포화도는 면의 모서리 부근이 가장 크고 면의 중심에서 가장 작다. Chernov¹⁹⁾는 이러한 면상의 위치에 따른 과포화도 불균일성에도 불구하고 면이 안정하게 성장하기 위해서는 면의 중심에서 가장 step 밀도가 크도록 step이 분포해야 한다고 하였다. 즉, 면 중심에서 국부적인 기울기가 상대적으로 증가하도록 step이 존재하는 것이다. σ 를 과포화도, β 를 반응계수(kinetic coefficient : 표면에서 성장 단위가 쉽게 삽입되는 활성의 정도를 나타내는 계수)라 할 때, 면의 성장속도 R은 다음과 같이 주어진다.

$$R = \beta\sigma$$

따라서 면 중심에서 과포화도가 낮더라도 step 밀도가 증가하여 β 가 커지면, R값이 면상의 모든 곳에서 일정해지는 것이다.

그러나 과포화도가 증가하여 면 중심에서의 기울기가 커지면 β 값이 최대값에 이르고, 그 이상에서는 더 이상 과포화도의 불균일성을 상쇄하지 못하기 때문에 결정의 외형은 면 중심이 오탁한 skeleton 형태로 변하게 된다. 본 실험과 같이 유체의 흐름이 존재할 경우, 농도 경계층의 두께는 더욱 감소하여 위 식의 q값(농도구배)이 커지고, 결국 과포화도 불균일성은 더욱 증가하여¹⁹⁾ 오탁한 외형이 얻어지는 것이다.

실험에서 관찰된 또 다른 특이한 점은 cubo-octahedron의 {111} 면에 매우 편평한 새로운 면들이 나타난다는 것이다. 이러한 현상을 관찰한 다른 보고자들에 의하면



Fig. 7. Twinned large diamond crystals on Si.

Pre-treatment: during 5 min. 9 μm diamond paste polishing.

(a) icosahedral twins of diamond with negative {100} face.

(b) showing {100} face in the icosahedral twins of diamond.

{111} 면을 대치한 새로운 면에 대해 다음과 같은 두가지 설명이 보고되어 있다. Kim 등²⁰⁾은 cubo-octahedron의 기하적인 형태로부터 {111} 면을 대치한 면들이 {110} 이라고 주장하였다. 그러나, 이러한 설명은 일반적으로 3종류의 면중에서 {110} 면의 수직성장속도가 가장 빠르기 때문에¹²⁾ 이 면은 외형에 나타나기 어려우며, 실제 성장된 결정의 외형에서 {110} 면이 관찰되지 않는다는 점에서 충분하지 않은 것 같다. 즉, 실제 외형에서 나타나지 않는 결정면이 특이하게 {111} 면을 대치한 경우로서만 나타난다는 점은 불합리한 것으로 생각된다. 본 실험 연구에서도 {111} 면을 대치한 위치에서 {110} 면으로 생각되어지는 면은 전혀 관찰할 수 없었다.

위의 설명과는 달리 Hirabayashi 등²⁰⁾은 그들이 키운 실제 결정을 회전시켜 가면서 SEM으로 cubo-octahedron의 {100} 면과 {111} 면들을 대치한 면과의 각도를

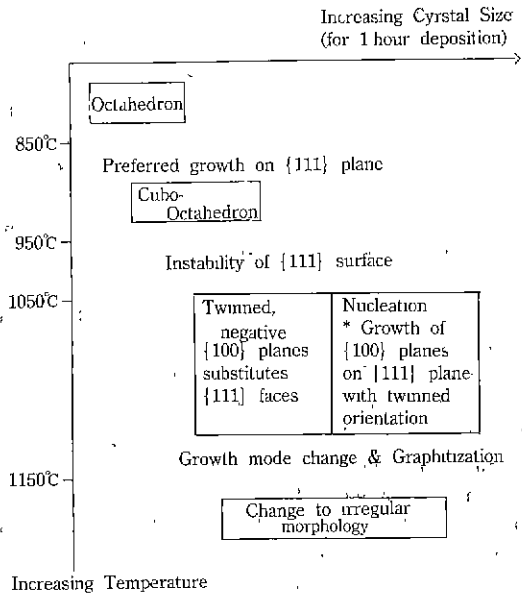


Fig. 8. Crystal forms of diamond at various substrate temperatures.

측정하였다. 만약 대치된 면이 {110}이라면 이 각도는 정확히 90°이어야 하는데 실제 측정된 각도는 110°이었으며, 이로부터 대치된 면이 {111} 쌍정에 의해 생긴 또 다른 {100} 면이라고 주장하였다(입방정계에서 {111} 면과 {100} 면 사이의 각도는 54.7°이므로 쌍정에 의해 생긴 두 {100} 면 사이의 각도는 54.7° + 54.7° = 109.4°가 된다). 또한 이들은 결정이 커면서 모서리 부분이 더 빨리 자라 {111}면이 오목한 형태가 되면 쌍정에 의해 생성된 {100}면이 안정하게 발달할 수 있다고 하였다. 본 실험에서는 기판의 굽힘 밀도를 적게하였을 때 50~60 μm 크기의 다이아몬드 단결정을 합성할 수 있었으며 이들 중 많은 결정에서 Fig. 7에서 보는 것과 같은 쌍정을 관찰할 수 있었다. Fig. 7(a)에서 icosahedral 면상에 발달한 옴의 {100}면을 볼 수 있으며 이들 면이 {100}면임을 Fig. 7(b)에서 확연히 나타나 있다.

1100°C 이상의 온도에서 성장된 결정이 대부분 Fig. 6 (e), (f)와 같은 외형을 보이는 것으로 보아서, Fig. 7에서와 같이 {100}면으로 이루어진 20면체가 나타나는 것은 쌍정에 의한 것이며 1000°C 이상에서는 {111}면상의 쌍정에 이와 같은 형상에 의하여 {111}면의 발달이 저해받는 것으로 생각된다. 이에 대해서는 좀 더 많은 연구가 필요하다.

5. 결 론

아세틸렌을 이용하여 다이아몬드를 합성함에 있어서, 노즐과 기판 사이의 경사도 혹은 유량비(산소/아세틸렌)에 따른 성장외형의 변화를 관찰한 결과는 다음과 같다. 유량비 0.9 이상이고, 기판에 균일하고, 치밀한 굽힘을 주었을 때와 노즐과 기판 사이의 경사도를 주었을 때 외형이 뚜렷이 발달한 다이아몬드를 균일하게 성장시킬 수 있었다. 온도에 따른 다이아몬드 결정의 외형변화를 Fig. 8에 도식적으로 나타내었다. 낮은 온도에서는 <111> 방향의 성장속도가 느려서 결정 외형은 정팔면체를 나타낸다. 온도가 높아짐에 따라 {111}면상에 빈자리가 증가하고 과포화도가 커져서 {111}면의 성장속도가 증가하기 때문에 {100}면이 외형에 나타난다. 온도가 더욱 증가하여 과포화도가 커지고 같은 시간 동안 성장시킨 결정의 크기가 커지면 {111}면은 불안정해져서 오목한 형태로 변하게 된다. 이때부터 {111}면의 성장은 두가지 양상을 나타나게 된다. 먼저 쌍정에 의해 생성된 {100}면이 안정하게 성장할 경우, {111}면은 3개의 편평한 {100}면에 의해 대치된다 그러나 이러한 면이 안정하게 성장하기 전에 면의 중심부터 새로운 면이 자라기 시작하면 전체적인 양상은 cubo-octahedron의 {111}면에 새로운 면들이 random하게 성장한 외형을 나타낸다. 950°C 이상에서 {111}면이 오목하게 변하는 것은 쌍정형성에 의하여 {111}면상에 쌍정축착속도가 결정성장속도보다 빨라지는 것으로 생각되며 이로 인하여 아세틸렌 불꽃에 의한 다이아몬드 합성에 있어서는 1050°C 이하에서 결정형이 잘 발달한 euhedral 결정의 합성이 가능하다.

후 기

이 연구는 1990년도 교육부 신소재분야 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K.E. Spear. "Diamond-Ceramic Coating of the Future," *J. Am Ceram. Soc.*, **72**(2), 171-191 (1989).
2. Y. Hirose, "Diamond Synthesis in Air Using a Flame." *New Diamond*, **4**(3), 34-35 (1988).
3. K.A. Snal and J.E. Butler, "Diamond Growth in Combustion Flame," U.S. Pat. P2-26.
4. K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawata, and T. Horiuchi, "Synthesis of Diamond by Microwave Plasma CVD," *Phys. Rev.*, **B38**(6), 4067-4084 (1988).
5. C.J. Chu, M.P. D'Evclyn, and J.L. Margrave, "Mecha-

- nism of diamond grown by hot-filament CVD: carbon-13 Study," *J. Mat. Res.*, **5**(11), 2405-2413 (1990).
6. Spitsyn, L.L. Bouilov, and B.V. Deryagin, "Vapor Growth of Diamond and Other Surfaces," *J. Cryst. Growth*, **52**, 219-226 (1990).
 7. T.R. Anthony, "Synthesis of Metastable Diamond," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **162**, 61-74 (1990).
 8. Y. Hirose, "Flame Structure and Diamond Growth Mechanism of Acetylene Torch," *Jap. J. Appl. Phys.*, **28**(9), 1718-1724 (1989).
 9. L.M. Hanssen, W.A. Carrington, J.E. Butler, and K.A. Snail, "Diamond Synthesis in Oxygen-Acetylene Torch," *Mat. Lett.*, **7**(7, 8), 289-292 (1988).
 10. W. Yarbrough, "Thermodynamics and the CVD of Diamond," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **162**, 75-84 (1990).
 11. A.R. Badzian, "Defect Structure of Synthetic diamond and Related Phases,"; pp. 113-128 in *Advanced in X-ray Analysis*, Vol. 31, Edited by Barret *et al.*, New York (1988).
 12. Y. Matsui, H. Yabe, and Y. Hirose, "The Growth Mechanism of Diamond Crystal in Acetylene Flames," *Jap. J. Appl. Phys.*, **29**(8), 1552-1560 (1990).
 13. J.J. Lander and J. Morrison, "Low-energy Electron Diffraction Study of the (111) Diamond Surface," *Surf. Sci.*, **4**, 241-246 (1966).
 14. M. Frenklach and K.E. Spear, "Growth of Vapor Deposited Diamond," *J. Mat. Res.*, **3**(1), 133-140 (1988).
 15. D. Huang, M. Frenklach, and M. Maroncelli, "Energetics of acetylene Addition Mechanism of Diamond Growth," *J. Phys. Chem.*, **92**, 6379-6381 (1988).
 16. S.J. Harris, A.M. Weiner, and T.A. Perry, "Measurement of Stable Species Present During Filament-Assisted Diamond Growth," *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1605-1608 (1988).
 17. D.G. Goodwin, "Numerical Modeling of the Filament-Assisted Diamond Growth Environment," *J. Appl. Phys.*, **68**(12), (1990).
 18. T. Kuroda, T. Irisawa, and A. Ookawa, "Transition from Polyedral to Dendritic Morphology," in *Morphology of Crystals* (part B) ed. by I. Sunagawa, Terra Scientific Publishing Company/Tokyo, 589-612 (1987).
 19. A.A. Chernov, "Mass and Heat Transport. Growth Shape and Their Stability," *Modern Crystallography III* (Chap 5), Springer, Berlin (1983).
 20. J.S. Kim, M.H. Kim, S.S. Park and J.Y. Lee, "The Morphology Change in Diamond Synthesized by Hot Filament Chemical Vapor Deposition," *J. Appl. Phys.*, **67**(7), 3354-3357 (1990).
 21. J.F. DeNatale, "Microstructure and Orientation Effect in Diamond Thin Film," *J. Appl. Phys.*, **69**(9), 6456-6460 (1991).
 22. K. Hirabayashi and N.I. Kurihara, "Assignment of New Facets Developing on the {111} Surface of Vapor-Deposited Diamond Crystal," *Jap. J. Appl. Phys.*, **30**(1A), L49-L51 (1991).