

연소 화염법에 의한 다이아몬드 합성에 미치는 기판표면탄소의 효과

김 성 영 · 이 재 성

한양대학교 공학대학 금속재료공학과

The Effect of Substrate Surface Carbon on Synthesis of Diamond Film by Combustion Flame Method

Seong-Young Kim and Jai-Sung Lee

Dept. of Metallurgy & Materials Science, Hanyang University

Ansan, 425-791 Korea

초 록 연소화염법을 이용한 다이아몬드 박막합성은 기판의 표면상태에 크게 의존한다. 특히 탄소 결합상이 기판에 존재하는 경우 다이아몬드 핵생성과 성장은 크게 영향을 받는다. 본 연구에서는 일정한 혼합가스비율($R=O_2/C_2H_2$)과 기판온도 조건의 연소화염법을 이용하여 몰리브덴 기판위에 다이아몬드박막을 합성하는 과정에서 박막의 핵생성에 미치는 기판 탄소화합물의 영향을 조사하였다. 탄소화합물로는 Mo₂C상과 soot를 택하여 박막합성 전에 Mo기판상에 형성시켰다. Mo 금속기판표면에 형성된 탄화물(Mo₂C)상에는 다이아몬드 핵생성과 입자성장이 촉진되어 가장 조대한 양질의 다이아몬드 입자가 형성되었다. 이것은 탄화물상이 반응가스중의 탄소의 확산을 저지함과 동시에 핵생성의 필요한 잠복기간을 감소시켰기 때문이다. 그러나 soot를 구성하는 미세한 탄소결합상들이 다이아몬드 핵생성 장소로 작용하여 결과적으로 다이아몬드 수밀도가 가장 크게 관찰된 반면, 입자성장은 Mo₂C 기판에 비해 작았다.

Abstract The diamond synthesis by combustion flame method strongly depends on the physicochemical state of substrate surface. Especially, nucleation and growth of diamond crystal are remarkably affected by carbon compound on the substrate surface. The present investigation has been performed on the influence of substrate carbon compound on the nucleation and growth of diamond crystal synthesized by combustion flame method. As a substrate carbon compound for study, Mo₂C and soot compound were performed on the molybdenum substrate by the same method. On the Mo₂C preformed substrate, nucleation and growth were pronouncedly enhanced mainly by reduction of incubation time for diamond nucleation. Apparently, larger nucleation but smaller growth of diamond crystal occurred on the soot preformed substrate compared to the Mo₂C. It seems to be due to larger number of nucleation sites on the soot surface consisting of fine structure carbon compound which acts as an obstacle of carbon diffusion.

1. 서 론

Hirose 등¹⁾은 산소-아세틸렌 연소화염을 이용하여 다이아몬드 결정을 합성할 수 있는 획기적인 방법을 개발하였다. 이 방법의 가장 큰 장점은 간단히 용접용토치로 반응용기 없이 대기압하에서 다이아몬드를 합성할 수 있다는 점이다. 특히 이 공정은 마이크로파 플

라즈마²⁾나 직류방전 플라즈마³⁾를 이용한 공정에 비해 다이아몬드의 성장속도가 훨씬 크다는 특징을 가지고 있다. 이제까지 연소화염을 이용한 연구의 초점은 다이아몬드 결정과 박막성질에 중요한 공정변수로 작용하는 탄소 수소농도 즉, 산소와 아세틸렌가스의 혼합비율과 합성온도(기판온도)에 맞추어져 왔다^{4) 5)}. 여기에서는 기판온도의 부정확한 측정으로 인

한 다이아몬드 결정성장과 박막성질에 대한 해석이 문제였으나, 최근 thermal video system을 이용하여 기판의 온도와 온도분포를 정확히 측정하므로써 상기문제를 해결함과 함께, 최적의 다이아몬드 박막형성을 위한 공정의 최적화 방안이 제시되었다⁸⁾.

한편 다이아몬드 박막의 증착특성은 박막합성시 기판표면을 scratching이나 abrasion등의 방법으로 전처리하거나 기판상에 중간상을 증착하는 방법 등, 기판표면의 물리, 화학적 상태에 크게 영향을 받는다^{9, 10)}. Joffreau 등¹¹⁾은 Ti, Hf, Nb, Ta, Mo, W등과 같이 탄소와 친화력이 큰 금속기판에서 다이아몬드 결정의 핵생성 및 성장이 큼을 보고하였다. 이러한 기판의 탄소화합물은 다이아몬드 박막형성과정뿐 아니라 기판/박막간의 결합특성에도 영향을 주게 된다. 아직 이 분야에 대한 연구보고는 극히 제한적인 실정이다. 더욱이 이미 보고된 연구도 기판표면상태, 혼합가스비율 및 기판온도등 주요 변수들이 동일한 조건으로 유지되지 못하는 연소화염법의 실험적인 어려움때문에 상기한 계면중간상의 역할을 정확하게 분석할 수 없었다.

이러한 점을 토대로 본 연구에서는 동일하게 제어되는 연소화염법을 이용한 최적 조건(혼합가스비율($R=O_2/C_2H_2$) 및 기판온도)⁸⁾으로 몰리브덴 기판위에 다이아몬드박막을 합성하는 과정에서 박막의 핵생성에 미치는 기판 탄소화합물의 영향을 조사하였다. 탄소화합물로는 Mo_2C 상과 soot를 택하여 박막합성전에 Mo기판상에 형성시켰다. 특히 soot에 대해서도 조사한 동기는 탄소화산을 저지하는 Mo_2C 의 역할을 상대적으로 비교·조사하기 위함이었다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 기판재료는 $5 \times 5 \times 0.2$ mm 크기의 몰리브덴 다결정박판이었다(순도 99.9%, 평균입도 $1.5 \mu m$). 실험에 사용된 기판은 1) 전처리 하지 않은 기판, 2) 혼합가스비율($R=O_2/C_2H_2$)이 0.7인 연소화염의 외염을 이용하여 10초동안 기판표면에 soot를 형성시킨 기판, 3) $R=0.9$ 인 연소화염의 내염으로 기판온도 $900^\circ C$, 20초동안 전처리를 행해 기판표면에 Mo_2C 를 형성시킨 기판등 모두 3종류를

준비하였다. 이렇게 준비된 기판들을 동일한 기판 고정판에 붙인 후, 이 고정판을 연소화염 증착장치(Fig. 1)에 부착된 구리냉각판의 기판지지대에 silver paste로 고정하였다. Fig. 2는 본 연구에서 택한 실험 방법에 대한 개념도이다. Fig. 2(A)는 동일한 기판고정판에 전처리가 행해진 3종류의 기판들이 부착되어 있는 상태이고, (B)는 기판 고정판에 부착된 3종류의 기판들을 동일한 혼합가스비율($R=0.98$)을 갖는 연소화염의 내염이 각기 부착된 기판의 한모서리상에 쪼여지고 있음을 나타낸 것이다.

다이아몬드 합성을 위해 사용한 반응가스는 $O_2(5N)$ 와 $C_2H_2(2N6)$ 이었으며, 유량은 MFC를 이용하여 $1 \sim 2 \ell / mm$ 범위로 조절하였다. 이때 혼합가스의 비율은 0.98이었다. 혼합가스의 연소화염을 형성시킨 후 기판위로 이동시켜 화구와 기판과의 거리가 $1 \sim 2 mm$ 가 되도록 고정하여 기판상에 쪼였으며, 고열의 화염에 접촉된 기판의 표면온도와 온도분포를 thermal video system으로 측정하였다⁸⁾. 이때 기판 표면온도는 물이 흐르는 구리 냉각판에 연결된 rotameter의 수량조절을 통해 조절되

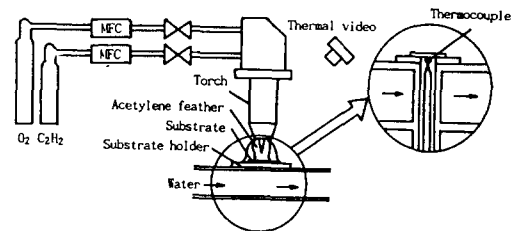


Fig. 1. Schematic diagram of diamond synthetic apparatus by combustion flame method.

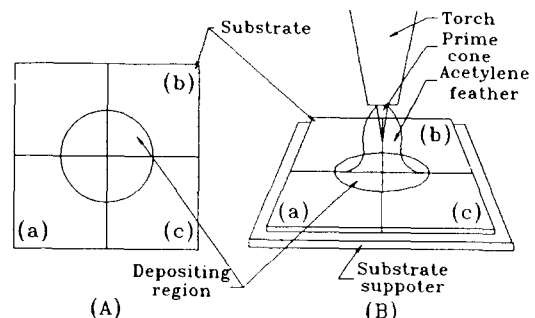


Fig. 2. Schematic diagram for the deposition method on the various pre-treated substrates. (A) holding state and (B) depositing state.

었다. 본 실험에서 증착된 박막층의 다이아몬드 입자의 모양과 입자의 생성밀도는 광학 현미경으로 관찰하였고, 전처리에 의해 형성된 Mo_2C 상은 X-선 회절분석으로 분석되었다. 다이아몬드의 결정성은 Raman 분광분석을 이용하여 평가하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 3은 본 연구에서 사용한 서로 다른 형태의 Mo 기관표면을 보여주고 있다. (a)는 단순히 #2000 에머리 페이퍼로 조연마한 Mo

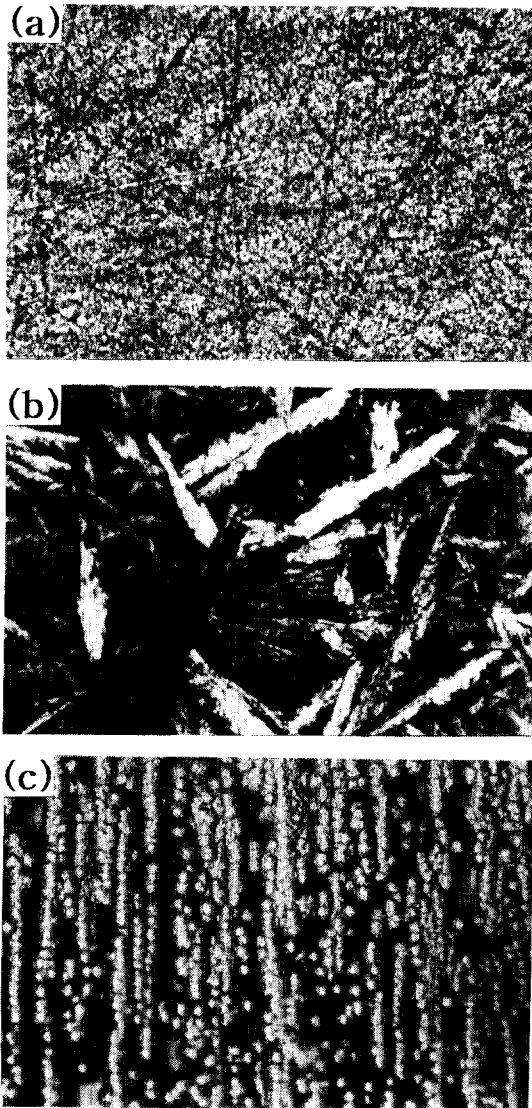


Fig. 3. Micrographs of the various pretreated Mo substrates, (a) only polished with #2000 emery paper, preformed with (b) Mo_2C layer and (c) soot layer.

기관의 표면이고, (b)는 Mo_2C 상을 형성시킨 경우, 그리고 (c)는 soot를 형성시킨 Mo기관의 표면을 나타낸다. (b)의 경우 X-선 회절분석을 한 결과, Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 Mo_2C 상만이 존재하는 건전한 기관표면층이 형성되었다. 한편, soot가 형성된 (c)의 기관표면은 미세한 탄소결합상으로 이루어졌음을 알 수 있다.

이상의 Mo 기관에 $R=0.98$ 의 산소-아세틸렌 연소화염으로 1100°C (기관온도)에서 30분간의 동일한 조건으로 다이아몬드 증착실험을 한후의 기관표면에 대한 관찰결과를 Fig. 5에 나타내었다. 먼저 전처리를 하지 않은 Mo 기관 (a)에서는 크기가 약 $2\mu\text{m}$ 정도의 다이아몬드 입자가 형성된 반면, soot를 형성시킨 기관 (b)에서는 $10\sim 15\mu\text{m}$ 의 입자가 형성되었다. 또한 Mo_2C 가 형성된 Mo 기관 (c)에서는 $20\sim 25\mu\text{m}$ 의 다이아몬드 입자가 관찰되었다. 이러한 결과로부터 본 연구에서 행해진 전처리 방법중 기관표면에 Mo_2C 가 탄소화합물상이 형성된 기관에서 다이아몬드 입자의 생성 및 성장이 가장 두드러졌음을 알 수 있었다. Fig. 6은 다이아몬드 입자형성이 두드러진 Mo_2C 형성기관과 soot 형성시편에 대해 다이아몬드상의 결정성을 조사한 Raman 분광분석 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 두 시편 모두 1332cm^{-1} 의 다이아몬드 고유피크를 나타내고 있다. 특히 피크의 특성을 비교해보면, soot층을 포함하는 기관에 비해 Mo_2C 기관에서 다이아몬드 피크의 강도가 크고 반치폭은 작게 나왔으며, 동시에 1556cm^{-1} 의 비다이아몬드상 피크가 더 낮게 나타났다. 이러한 결과는 Mo_2C 층을 갖는 기관에서 형성된 다이아몬드 박막의 결정성이 가장 우수함을 의미한다.

일반적으로 금속의 탄화과정에서는 탄소의 고용한계까지 탄소원자가 금속내로 확산하며, 고용한계를 넘어서면 금속표면상에 탄화물이 형성된다¹⁴⁾. 이렇게 금속표면상에 탄화물이 형성되게 되면 탄화물내에 있는 비결합 탄소원자와 기상에 존재하는 탄소원자가 서로 결합하기 용이해져, 결국 다이아몬드 핵생성에 요하는 잠복기간(incubation time)이 감소하게 된다. 이러한 해석을 제안한 Kamo등¹⁵⁾은 실험을 통해 위의 설명이 타당함을 입증하였다. 즉 WC과 Si 기관상에 증착시간에 따른 다이

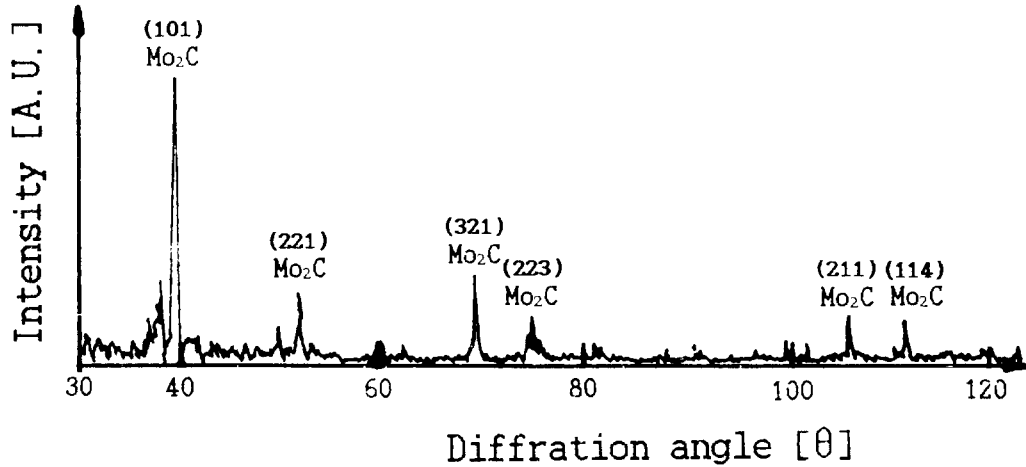


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the Mo_2C layer formed on Molybdenum substrate.

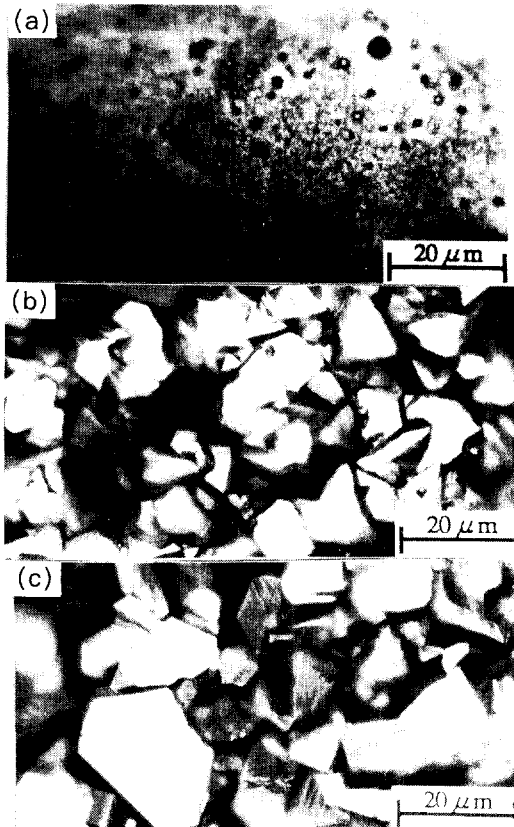


Fig. 5. Micrographs of diamond crystals deposited on the various pre-treated Mo substrates. (a) only polished with #2000 emery paper, (b) soot layer preformed Mo substrate and (c) Mo_2C layer preformed Mo substrate.

아몬드 박막형성을 관찰한 이들의 결과에 따르면, WC 탄화물표면에 다이아몬드 입자의

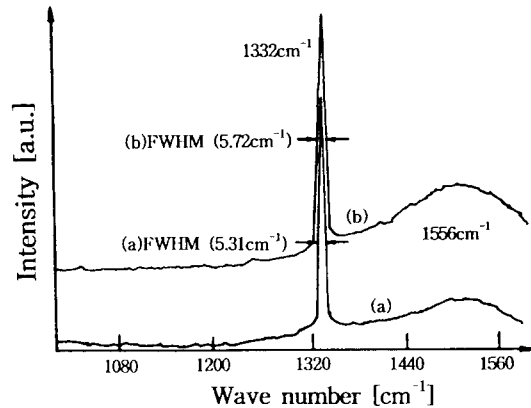


Fig. 6. Raman spectra of the diamond crystals synthesized on the pretreated Mo substrates by combustion flame method. (a) soot layer- and (b) Mo_2C layer substrates.

성장이 Si 기판에 비해 크게 나타났다.

이상의 Kamo 등의 결과는 본 연구결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 상기한 결과에서 알 수 있듯이 Mo_2C 층이 형성된 기판에서 다이아몬드 입자성장이 가장 컸던 것은 핵생성에 필요한 잠복기간이 가장 짧아 핵생성이 빠르게 진행되어, 결과적으로 입자성장이 충분히 일어날 수 있었기 때문이다. 이점은 전처리를 하지 않았던 순수한 Mo 기판에서 핵생성 및 성장이 상대적으로 작았던 결과에서 잘 뒷받침 된다. 이 경우 증착시 반응가스 중의 탄소와 Mo 기판과의 반응으로 Mo_2C 상의 형성되는데 많은 시간이 소요되고, 이어 다이아몬드 핵생성을 위한 잠복기간이 요구되

기 때문이다.

한편, soot를 형성시킨 기관에서는 Fig. 5의 결과로부터 알 수 있듯이 Mo_2C 기관의 경우보다 입자성장은 작았으나 생성밀도가 가장 크게 나타났다. 이것은 soot가 기관표면에 미세하고 얇은 탄소상의 막을 형성하고 있어 증착시 기상 탄소원자가 Mo 기관으로 확산되는 것을 방해하기 때문이며, 동시에 이들 미세한 탄소상의 비결합탄소들이 핵생성 장소로 작용하여 다이아몬드 핵생성을 향상시켰기 때문이다.

4. 결 론

산소-아세틸렌 연소화염법에 의한 다이아몬드 합성에 미치는 기관표면탄소의 효과를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Mo 금속기관표면에 형성된 탄화물(Mo_2C)은 다이아몬드 박막형성에 가장 큰 효과를 나타내었다. 이 경우 다이아몬드 핵생성이 빠르게 또한 입자성장이 크게 진행되어 20~25 μm 크기의 조대한 양질의 다이아몬드 입자가 형성되었다. 이러한 결과는 무엇보다도 이미 형성된 탄화물상이 반응가스중의 탄소의 확산을 저지함과 동시에 핵생성의 필요한 잠복기간을 감소시켰기 때문으로 생각된다.

2) 기관에 형성된 soot상은 기관으로서의 탄소확산을 방해하여 역시 핵생성 잠복기간을 감소시켰다. 그러나 soot를 구성하는 미세한 탄소결합상들이 다이아몬드 핵생성 장소로 작용하여 결과적으로 다이아몬드 수밀도가 가장 크게 관찰된 반면, 입자성장은 Mo_2C 기관에 비해 작았다.

3) 공업적인 측면에서 보면, 금속기관과의 계면접합강도가 매우 낮은 soot 표면기관에 비해, 높은 강도를 갖는 탄화물 기관이 연소화염법을 이용한 다이아몬드 합성에 유리할 것이다. 그러나 높은 합성온도로 인해 계면에서 발생하는 열응력을 최소화하는 문제가 해결되어야 할 과제이다.

참 고 문 헌

1. Y. Hirose and N. Kondo, *Program and Book of Abstracts*, Jpn Appl. Phys., 1988 Spring Meeting 434 (1988)
2. Y. Hirose, S. Amanuma, N. Okada, and K.

Komaki, *Proc. 1st Int. Sym. on Diamond and Diamon-Like Films: The Electro-chemical Society, Inc.*, Pennington, NJ 80 (1989)

3. Y. Matsui, A. Yuuki, M. Sahara, and Y. Hirose, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, 1718 (1989)
4. K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate, and T. Horiuchi, *Phys. Rev. B*, 38(6), 4067 (1988)
5. K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada, and N. Koshino, *Appl. Phys. Lett.*, 52, 437 (1988)
6. A. Gicquel, C. Heau, E. Anger, D. Fabre, F. Cansell, and J.P. Petitot, *Appl. of Diamond Films and Related Materials*, edited by Y. Tzeng, M. Yoshikawa, and A. Feldman (Elsevier Science Publishers B. V.), (1991) p. 509
7. W.K. Kim and K.W. Whang, *Proc. of the 2nd Int. Conf., New Diamond Science and Technology: Mat. Res. Soc., Inc.*, Washington DC, 491 (1990)
8. 김성영, 고명완, 이재성, *한국재료학회*, 4 (5), 566 (1994)
9. K.V.Ravi, A. Joshi and H.S. Hu, see ref. (7) p.391
10. P.A. Denning and D.A. Stevenson, *ibid.*, p. 403
11. P.O. Joffreau, R. Haubner and B. Lux, *Diamond and Diamond-like Materials Synthesis*, *Mat. Res. Soc. Exten. Abstr.*, EA-15, 15 (1988)
12. S. Iijima, Y. Aikawa and K. Baba, *Appl. Phys. Lett.*, 57, 2646 (1990)
13. S. Iijima, Y. Aikawa and K. Baba, *J. Mater. Res.*, 6, 1491 (1991)
14. P.G. Shewmon, *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill Book Co. Inc., NY, 14 (1963)
15. M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, and N. Setake, *Mater. Sci. Eng.*, A105/106, 535 (1988)