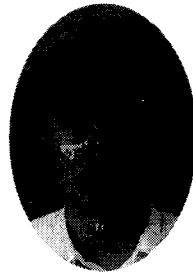


CVD 다이아몬드 합성에서 핵생성 및 성장기구로서의 charged cluster model에 대한 고찰



전인덕

Creative Research Initiative Center for Microstructure Science of Materials
College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea



황농문

Korea Research Institute of Standards and Science P.O. Box 102, Taejeon,
305-600, Korea

1. 서 론

다이아몬드의 기상합성에 대한 연구가 본격적으로 시작된 것은 1950년대이며 이 당시에는 탄화수소 또는 수소와 탄화수소의 혼합기체를 기체 활성화 공정 없이 단순히 열분해 시키는 방법과 seed crystal을 사용하였다¹⁻³⁾. 이 방법에서는 성장속도가 1 Å/h 정도로 아주 느리고 흑연이나 비정질 탄소 등이 함께 증착되는 문제점들이 있었다. 그러던 중 1977년 구 소련에서 Deryagin group에 의하여 기상활성화 방법에 의한 다이아몬드 합성법이 발표되었으며 이 방법에 의하여 박막의 성장속도가 현저히 증가되었고 흑연의 증착도 현저히 감소되었다⁴⁻⁹⁾. 이후 다이아몬드의 기상합성법이 세계적인 관심을 끌게 되었으며 여러 가지 증착 방법이 발표되고 있으나 기본적으로 기체활성화 방법에 따라 microwave plasma, arc plasma, hot-filament, 그리고 combustion (torch) CVD 등으로 분류될 수 있다. 초기에는 핵생성 밀도를 증가시키기 위해 기판에 scratching을 가하는 방법이 많이 사용되었으나 bias voltage을 기판에 가하는 방법이 효과적임이 발표된 후 현재는

BENMP(Bias Enhanced Microwave Plasma) CVD¹⁰⁻¹³⁾ 나 EA(Electron Assited) HFCVD¹⁴⁻¹⁵⁾ 등과 같이 microwave CVD 나 hot filament CVD 등의 방법에 전기적 영향력을 첨가하는 방법이 많이 사용되고 있다. 현재 이러한 방법들에 의해 핵 생성 밀도가 $10^{11}/\text{cm}$, 성장속도 1000 um/h 로 직경이 수 inch 되는 크기의 다이아몬드 박막이 성공적으로 얻어지고 있다¹⁶⁻¹⁷⁾. 또한 BEN이나 EA 방법의 이용으로 다이아몬드 박막의 epitaxial한 성장이 발표되고 있어서 앞으로 다이아몬드 박막의 electronic device로의 이용 가능성도 보여지고 있다¹⁸⁾. 이와 같이 CVD 박막 다이아몬드의 성장은 성공적으로 이루어지고 있는 반면 아직까지도 성장기구는 명확히 이해되지 않고 있다.

CVD 다이아몬드 박막 성장의 가장 기본적인 의문점 중의 하나는 저압(5~30 torr), 저온(700~1100℃)에서 안정한 상인 흑연대신 준 안정 상인 다이아몬드가 생성된다는 점이었다. 그러나, Badziag 등과¹⁹⁾ Hwang 등은²⁰⁻²¹⁾ nano-meter size에서는 모세관 효과 때문에 다이아몬드가 흑연보다 안정할 수 있음을 이론적인 분석을 통하여 보여주었다. 그리고 이들은 흑연대신 다이아몬드가

주로 핵생성 되도록 하려면 다이아몬드의 표면에너지를 조금만 감소시키면 된다는 것을 보여주었다¹⁹⁻²¹⁾. CVD 다이아몬드 공정에서 다이아몬드의 표면에너지를 낮추는 방법으로 두 가지가 제시되었는데 하나는 atomic hydrogen의 흡착에 의한 것이고¹⁹⁾ 다른 하나는 charged cluster model에서 택하고 있는 electrical double layer에 의한 것이다²⁴⁾. 이 둘의 또 다른 큰 차이는 hydrogen 흡착 이론은 기판에서의 비균일 핵생성을 charged cluster model은 ion-induced 또는 photo-induced nucleation과 같은 기상의 균일 핵생성을 기반으로 하고 있다는 점이다.

CVD 다이아몬드 합성에서 실험적으로 나타나는 현상들을 살펴보면, hydrogen의 흑연에 대한 선택적 식각 문제를 먼저 들 수 있는데, 이는 thermodynamic paradox로 까지 불리면서 논의의 대상이 되고 있다^{25, 31)}. 이외에 최근 밝혀지고 있는 흑연과 같은 비 다이아몬드 상이 기판에 깔려 있을 때 다이아몬드 핵생성이 촉진된다는 것^{26, 27)}, cauliflower structure의 성장^{23, 24, 28)}, 전이금속 기판에서의 soot의 생성²⁴⁾, 그리고 convex 한 부분에서의 핵 생성²⁴⁾ 등 기존의 비 균일 핵생성으로는 이해될 수 없는 현상들이 관찰되고 있다. 이와 더불어 핵생성 밀도, 성장속도, 그리고 박막의 질 등이 bias voltage나 전자 등과 같은 전기적 효과와 관련성이 있음을 보여주는 연구결과들이 발표되면서 CVD diamond 성장 기구에서의 charge effect에 관한 연구가 관심을 끌고 있다. 이들 대부분의 연구들이 기판에서의 비균일 핵생성을 전제로 하여 기판과 atomic hydrogen, hydrocarbon radical 등의 기판표면에서의 변화 등으로 hydrogen의 역할에 초점을 맞추고 있어서 앞에서 언급된 thermodynamic paradox를 비롯한 대부분의 현상들을 설명하지 못하고 있다. 최근에 excess hydrogen을 사용하지 않고 다이아몬드 박막을 성장시킨 결과들이 발표되고 있어서 hydrogen에 초점을 둔 핵생성 기구를 약화시키고 있다²⁹⁾. Hwang 등에²⁴⁾ 의하여 발표된 charged cluster model은 비균일 핵 생성이 아닌 기상에서의 균일 핵생성을 제시하여 thermodynamic paradox을 해결하면서 현재 CVD 다이아몬드 박막 실험에서 관찰되고 있는 위에서 언급된 여러 현상들을 모순 없이 설명하고 있다.

여기서는 그간에 발표된 charged cluster model 관련 논문들^{20, 21, 24, 31)}을 중심으로 CVD 다이아몬드 핵생성에서 나타나는 현상들, 즉 ther-

modynamic paradox, 여러 형태의 carbon에 의한 다이아몬드 핵생성의 촉진, cauliflower structure의 성장, 전이 금속 기판에서의 soot의 생성, convex에서의 핵생성 촉진, 그리고 bias voltage 효과 등 기존의 비 균일 핵생성 이론으로 설명되지 않던 현상들을 charged cluster model에서 어떻게 설명하고 있는지 고찰해 보고자 한다.

2. CVD 다이아몬드의 기상 핵 생성

CVD 다이아몬드를 합성할 때의 온도(1100℃ 미만)와 압력(5~30 torr)하에서는 흑연이 안정상인데도 준 안정상인 다이아몬드가 생성된다. 이 같은 CVD diamond 합성의 핵 생성 기구로 처음에 제시된 이론이 "atomic hydrogen hypothesis"였다³⁰⁻³¹⁾. 이는 hydrogen이 다이아몬드보다는 흑연을 더 빠른 속도로 식각하여 다이아몬드의 생성을 돕는다는 것인데 실험적으로 나타나는 결과이기도 하지만 열역학적 모순을 안고 있어서 thermodynamic paradox 라는 이름으로 논쟁이 되어 오고 있다. 실제로 hydrogen은 흑연만을 선택적으로 식각하는 것이 아니라 다이아몬드도 함께 식각한다³⁰⁾. 그런데 실험 결과는 다이아몬드가 증착하면서 흑연이 식각되는 것으로 나타날 뿐이다. 이는 atomic hydrogen hypothesis에 의하자면 carbon의 식각과 증착이 동시에 일어난다는 것이 된다. 이와 같이 양 방향의 반응이 동시에 일어난다는 것은 열역학적으로 reversible한 경우에만 가능하며 reversible 프로세스에 의한 net flux는 zero가 된다. 그러나 CVD 다이아몬드의 경우에는 식각과 증착이라는 두 개의 irreversible 반응이 동시에 일어나고 있다는 주장이 된다. 이는 열역학적으로 모순이 된다. 이러한 열역학적 모순을 피할 수 있는 방법은 이 현상을 두 단계로 분리하는 것인데 Hwang 등이 제시한 charged cluster model에서는 이 방법을 택하고 있다^{24, 31)}. 즉, 다이아몬드의 식출과 식각을 분리된 반응으로 보았다. C-H 계에서 CVD 다이아몬드 합성을 고려해보면 CVD 다이아몬드의 합성 조건(0.5~3% CH₄/H₂, 700~1100℃)에서 기상의 carbon은 과포화 상태이므로 다이아몬드나 흑연으로의 식출구동력이 존재한다³¹⁾. 이와 같이 식출구동력이 존재하는 상태에서 다이아몬드나 흑연이 식각되는 실험적인 관찰은 매우 특별한 현상이라고 볼 수 있다. 따라서 왜 기상의 탄소가 흑연과 다이아몬드 두 상에 대하여 모두 과포화되어 있는 상태에서 식각이

일어날 수 있는가를 생각해볼 필요가 있다. 이의 문에 대한 답은 기상 핵생성을 고려하면 쉽게 해결된다. 즉, 다음에 자세히 설명할 C-H 계에서 기상에서의 탄소의 용해도의 온도의존성을 고려하면, 기상에서의 핵생성은 기판에서의 열역학 조건을 다이아몬드이전 혹은 흑연이전 모두 식각이 되는 조건으로 바꾼다. 따라서 실험적으로 관찰되는 식각 현상은 기상 핵생성을 가정하면 열역학적인 모순 없이 설명될 수 있다.

Plasma CVD 나 hot filament CVD의 증착 시스템을 보면 기체 활성화가 일어나는 부분의 온도는 약 2000℃ 이상으로 높고 기판의 온도는 700~1100℃로 상대적으로 낮다. 따라서 이 사이에는 온도의 gradient가 존재하게 된다. 이 C-H system에서 기상에서 carbon의 용해도를 보면 고온에서 높은 용해도를 갖고 약 1200℃에서 최소가 되고 이를 기점으로 온도가 내려가면 다시 급격히 증가한다³¹⁾. 따라서 기상에서 핵생성이 되면 1200℃ 이하에서는 carbon이 식각 구동력을 갖게 된다. 한편, 기판에서의 열역학적 구동력은 탄소의 식각이지만, 기상에서 석출된 다이아몬드 클러스터 중 식각이 덜 된 클러스터가 내려앉아 증착에 참여하게 된다. 즉 흑연과 다이아몬드의 식각은 원자 단위로, 다이아몬드 박막의 증착은 cluster unit으로 일어난다. 기상에서의 다이아몬드 입자의 생성이 plasma CVD, combustion (torch) CVD 등에서 관찰되고 있다^{45, 46)}. 즉, 다이아몬드의 핵생성과 흑연의 식각이 같은 조건의 기판에서 동시에 일어나는 것이 아니라 따로 분리되어서, 핵생성은 기상에서 그리고 기판 위에 있던 carbon은 기판에서 식각되는 것이다. 이런 경우 두 개의 irreversible 한 반응이 분리되어 일어나고 있으므로 열역학적 모순이 없다.

그러면 이제는 기상에서 왜 안정한 상인 흑연이 아닌 준 안정한 상인 다이아몬드가 핵 생성되는지 고려해 볼 필요가 있다. 이러한 기상 혹은 액상으로부터 준 안정한 고상이 핵 생성되는 현상은 CVD 다이아몬드에서 뿐만이 아니라 다른 계에서도 흔히 관찰되고 있다. 예를 들면, 과포화된 수증기가 영하의 온도에서 석출할 때 이 온도에서 안정한 얼음이 석출하는 것이 아니고, 준 안정한 물이 먼저 석출한다는 것이 잘 알려져 있다. 이러한 현상은 매우 일반적이어서 이 현상을 관찰한 Ostwald의 이름을 따서, Ostwald step rule 혹은 Ostwald stage rule이라고 불리 운다. 지르코니아의 경우도 고압에서 안정한 정방정상과 상압에서 안정한

단사정상이 있는데 기상에서 석출하거나 용축상에서 핵 생성 될 때, 예외 없이 준 안정한 정방정이 핵 생성 된다^{32~33)}. Ostwald step rule에 대한 이론적 해석은 핵생성 단계에서의 모세관 효과를 고려하여 잘 해석이 되어 있다. 즉, 핵생성 속도는 핵생성 장벽에 의하여 결정되는데, 핵생성 장벽은 석출구동력에만 영향을 받는 것이 아니고 석출상의 계면에너지, 밀도와 관계된 몰부피 등에 의하여 영향을 받는다.

Hwang 등은 CVD 다이아몬드의 준안정상인 다이아몬드의 핵생성도 이러한 관점에서 보아야 한다고 제안하고 이러한 준안정상 핵생성 속도론에 입각하여 다이아몬드와 흑연의 핵생성 단계에서의 안정도 및 핵생성 속도를 비교하였다²⁹⁾. 다이아몬드의 체적당 표면 에너지(specific surface energy)가 흑연의 경우보다 약간 높은 반면 몰 부피는 다이아몬드가 흑연보다 낮아서 molar surface energy는 다이아몬드의 경우가 흑연의 경우보다 낮다. 따라서 이 두상의 Gibbs Free energy의 입자크기에 따른 변화를 보면 탄소원자 ~350 개를 기점으로 이보다 크기가 적은 입자에서는 다이아몬드의 경우가 흑연의 경우보다 더 낮은 에너지를 갖게 된다. 이것은 nano-meter size의 크기에서는 다이아몬드가 흑연보다 안정하다는 것을 의미한다. 작은 nucleus안의 모세관 압력때문에 다이아몬드가 더 안정하게 되는 것이다.

흑연의 기체상태로부터의 석출구동력이 다이아몬드의 그것보다 더 크다고 해서 반드시 흑연이 더 우세하게 핵 생성 될 수 있는 것은 아니며 두 독립적인 path의 속도론적 장벽을 분석하여야 한다. 여기서는 기상으로부터의 핵생성 장벽이 속도론적 장벽이 된다. 즉 CVD 다이아몬드 합성에서는 다이아몬드와 흑연 모두에 대해 석출 구동력이 있으며 따라서 이 두 과정은 속도론적으로 독립적으로 일어날 수 있으며 핵 생성 속도 비는 Backer와 Doring 의 핵생성 이론에 의하면 핵생성 장벽의 크기로 결정된다³⁴⁾.

여기서 다이아몬드의 핵생성 장벽을 흑연보다 낮추는 방법으로는 다이아몬드의 표면 에너지를 낮추면 된다. 예로 다이아몬드의 계면에너지가 3.7, 4.0, 4.1 JM-2 인 경우 다이아몬드의 핵 생성 속도의 흑연의 핵 생성 속도 비를 각각 1.3×10^{10} , 0.033, 그리고 1.8×10^{-6} 로 변한다. 이와 같이 다이아몬드의 표면 에너지를 조금만 낮추어 주면 다이아몬드 상이 주로 생성된다.

3. 다이아몬드의 핵생성에 미치는 charge effect

앞에서 크기가 탄소원자 350 개 미만인 경우에는 다이아몬드가 흑연보다 더 안정하다는 것은 모세관 효과를 고려하여 설명될 수 있음을 보였다. 따라서 준안정한 다이아몬드의 핵생성 문제도 기존에 이미 잘 확립된 준안정상 핵생성 문제에 속한다는 것을 알 수 있다. 그런데 저압 다이아몬드 합성에서는 기상 활성화를 사용하지 않은 경우는 다이아몬드가 생성되지 않고, 흑연 상에 가까운 소위 soot라고 하는 탄소 상이 얻어진다는 것이다. 그리고 기상 활성화를 할 경우에만, 다이아몬드가 얻어진다는 것이다. 기상 활성화는 주로 플라즈마나 hot-filament를 사용하는 CVD를 의미한다. 따라서 기상 활성화의 역할을 이해하는 것이 저압 다이아몬드의 생성기구를 밝히는 데 매우 중요하게 된다.

기상 활성화에 대한 현상학적인 결과와 준안정상의 핵생성 속도론을 검토하면, 기상 활성화가 핵생성 단계에서 다이아몬드의 흑연에 대한 상대적인 안정도를 더 높인다는 것을 알 수 있다. Jang과 Hwang은 탄소 클러스터가 전하를 띠면, 유전체인 다이아몬드는 강한 ion-induced dipole interaction을 갖지만, 도체인 흑연은 이 interaction이 작아 다이아몬드의 상대적인 안정도가 증가한다고 제안하였고, ion-induced dipole interaction을 정량적으로 계산하였다. 여기서는 기존의 다른 이론과의 비교를 위하여 고전 핵생성 이론으로 설명하면 다음과 같다.

고전 핵생성 이론에 의하면, 기상 활성화에 의하여 다이아몬드의 핵생성이 우세하게 일어나기 위해서는 다이아몬드의 계면에너지가 낮아지거나 흑연의 계면에너지가 증가하여야 한다. 흡착에 의하여 계면에너지가 증가하는 경우는 거의 없으므로, 기상 활성화에 의하여 다이아몬드의 계면에너지가 낮아져야 한다. 계면에너지가 낮아지는 기구로 가장 잘 알려져 있는 것이 Gibbs 흡착이론이다. 따라서 atomic hydrogen이나 hydrocarbon radical의 역할을 흡착에 의하여 다이아몬드의 계면에너지를 상대적으로 낮춘다는 종래의 제안은 설득력이 있다. 그러나 이들 이론으로는 전이금속 위에 soot가 생성되는 현상, bias에 핵생성 거동이 크게 영향을 받는 현상, 또한 날카로운 convex 부위에 핵생성이 촉진되는 현상, 모든 종류의 탄소상이 다이아몬드의 핵생성을 촉진시키는 현상들을 설명할 수 없다. 가장 중요한 것은 이들 이론은 준안정한 다이아몬드가 증착이 되고 동시에 안정한 흑연이 식

각되는 현상을 설명할 수 없다. Patterson 등이²⁹⁾ 이 수소 없이 다이아몬드를 합성하였다는 사실도 이 주장을 약화시킨다.

전하가 표면에너지에 미치는 영향을 간단하게 조사하기 위하여 electrocapillarity 이론을 도입하여 보자. Electrocapillarity 이론에 의하면 입자들이 charge를 띠고 있어 입자표면에 electric double layer를 형성한 경우의 표면에너지의 변화는 Lippmann 방정식에 의하여 주어진다^{35~36)}. 이 Lippmann 방정식을 풀기 위해서 입자의 표면이 parallel condenser라고 가정할 Helmholtz-Perrin model을 사용하면 다음 식이 얻어진다.

$$\sigma = \sigma_{\max} - \frac{\epsilon q^2}{4\pi d^2}$$

여기서 σ 는 표면에너지, ϵ 은 유전율, q 는 전하량, d 는 electrical double layer의 두께이다. 여기서 다이아몬드는 부도체이고 흑연은 도체인 점을 고려하면 다이아몬드의 경우 electrical double layer가 예상되지만, 도체인 흑연의 경우, electrical double layer의 생성이 어려울 것이다. 따라서 다이아몬드의 계면 에너지가 흑연에 비해 상대적으로 적어진다는 것을 알 수 있다. 따라서 charge를 띠게 되는 경우 핵생성 이론에 따라 흑연보다는 다이아몬드가 더 우세하게 핵생성 될 수 있을 것이다²⁴⁾.

기상에 charged 입자가 존재할 경우 작은 과포화도에서도 쉽게 석출이 일어난다는 사실은 이미 잘 알려진 것이다^{37~39)}. 플라즈마 CVD와 같은 glow에 의한 기체 활성화 과정에서는 많은 이온이 형성된다. Hot filament와 같은 경우에도 고온에서 다량의 전자들이 방출되며 탄소의 전자 친화도가 높아 electron capture에 의한 음이온화가 쉽게 일어난다. CVD 다이아몬드 process에서는 이러한 이온들에 의해 ion-induced nucleation이 쉽게 일어난다. Ion-induced nucleation이 아닌 photo-induced nucleation에 의하여 clusters이 생성될 경우에도 기상에 존재하는 이온들에 의해 이들 clusters은 쉽게 이온화 될 수 있는데 그것은 이들 nano-sized의 nucleus 입자들은 원자상태 일 때와 비교해서 1/3 정도의 낮은 이온화 에너지를 갖기 때문이다⁴⁰⁾. F나 Cl과 같은 할로젠 원소들이 함께 사용되었을 때 기상활성화 없이도 다이아몬드 합성이 가능하다는^{41~42)} 사실도 charged cluster의 생성을 뒷받침한다. 왜냐하면 이러한 할로젠 원소들은 전기음성도가 커서, 쉽

게 이온화가 되어 chemionization에 의하여 기상 활성화 없이 열분해되어도 비교적 높은 농도의 전하를 발생시키기 때문이다.

4. BEN와 EA의 효과

현재 BEN 방법은 가장 효과적으로 핵생성 밀도와 다이아몬드 박막의 질을 증가시킬 수 있는 방법으로 알려져 있다. 이 BEN 방법은 주로 MW plasma CVD에서 사용되어 오고 있으며 최근 hot filament CVD에도 적용이 성공적으로 되고 있다. 이 경우 기판 위에서 일어나는 효과들을 살펴보면 탄소 농도의 증가와 sp²-C의 sp³-C로의 변환 그리고 증착 온도의 감소 등으로 나타나고 있다. 최근에 흑연이 기판 위에 깔려있는 것이 다이아몬드 성장에 도움을 주며 또한 다이아몬드 성장이 시작되기 전에는 sp²-C, 즉 흑연 성 탄소가 형성되고 성장이 시작되면서 이들이 sp³-C로 바뀌어 진다는 보고가 있다⁴³⁾. 흑연 뿐 만이 아니라 HF CVD에서 Si 기판 위에 C₆₀와 C₇₀ 같은 fullerenes가 코팅되어 있을 때도 다이아몬드 박막 성장을 촉진한다²⁷⁾.

BEN과 EA의 경우 bias가 걸리는 방향을 보면 전자의 경우에는 기판에 negative가 후자의 경우에는 기판이 positive가 되는 방향으로 bias voltage가 인가된다. BEN은 주로 microwave plasma CVD에서 많이 사용되고, EA는 주로 hot filament CVD에서 많이 사용된다. 한편, charged cluster model에서는 현상학적인 고찰을 통하여 다이아몬드는 negative 전하를 띠고 있고, non-diamond cluster가 positive 전하를 띠고 있다고 예측하고 있다. 이와 관련하여 Homann이⁴⁵⁻⁴⁶⁾ 실험적으로 아세틸렌 불꽃에 의하여 생성되는 charged carbon cluster를 측정함으로써 의하면 negative carbon cluster는 거의 순수한 탄소가 되어 있고, positive cluster는 탄소에 수소가 흡착된 소위, "polyaromatic hydrocarbon ion (PAH⁺)"으로 되어 있다. PAH⁺가 더 성장하면 탄소로부터 수소가 유리되고 수천 개 이상의 탄소를 함유한 거의 순수한 탄소 클러스터가 된다. 그리고 negative cluster의 경우가 크기가 작다. 이러한 크기 차이를 보더라도 negative cluster가 다이아몬드 상을 안정화시키리라 생각된다. 이러한 사실을 근거로 BEN과 EA 공정을 해석하면 다음과 같다.

Hot filament의 경우에는 다량의 electron이

방출되므로 기상에 존재하는 입자들이 electron capture에 의하여 음이온화 된다. Nano-sized cluster들의 증착 실험에서도 nano-sized cluster를 charge화 시키는데 hot filament가 흔히 사용되고 있다⁴⁴⁾. 따라서 기상에 존재하는 다이아몬드 또는 carbon clusters는 음 이온화 되어 있을 것이고 기판에 positive bias가 걸리면 기판 방향으로의 attraction이 발생하여 carbon clusters의 기판으로의 이동이 증진되어 기판에서의 다이아몬드의 형성이 촉진될 것이다. 이와 관련하여 본 연구그룹에서 수행하고 있는 hot-filament 방법에 의한 다이아몬드 화학증착 공정에서 molecular beam sampling을 통한 energy analyser 분석 결과에 의하면 음의 전하를 띤 클러스터는 다량 존재하지만, 양의 전하를 띤 클러스터는 거의 존재하지 않았다. 또한, 전자와 같이 질량이 적은 입자는 거의 측정되지 않고, 탄소가 수백에서 수백 개를 갖는 높은 질량의 음의 부호를 갖는 클러스터가 대부분 존재함이 밝혀졌다. 이러한 결과는 charged clusters의 실험적인 검증이기도 하지만, 나아가 EA 기구에 대한 charged cluster model에 의한 설명이 타당하다는 것을 뒷받침해준다.

BEN의 조건에서는 비교적 높은 메탄농도를 사용하고, 높은 200 ~ 300 볼트의 높은 bias 전압을 인가한다. 이러한 조건의 microwave plasma CVD의 경우에는 음이온과 양이온이 공존한다. 따라서 양과 음의 cluster가 모두 존재할 것으로 생각된다. 여기서도 Homann이 측정한 바와 같이 음의 클러스터는 크기가 작으며, 순수한 탄소가 이루어진 클러스터이고, 양의 클러스터는 크기가 크고, 수소로 흡착된 PAH⁺ 이거나, 수소가 유리된 수천 개 이상의 탄소를 함유한 탄소 클러스터일 것으로 추정된다. 탄소를 수천 개 함유한 양의 클러스터가 다이아몬드 상을 갖고 있는지 그렇지 않은지는 확실하지 않지만, 적어도 이들의 일부는 다이아몬드 상을 갖고 있는 것으로 추정된다. 이러한 추정은 BEN으로 얻어지는 초기 미세조직을 다음과 같이 해석한 결과이다.

BEN 처리를 한 후 단면을 투과전자현미경으로 관찰을 하면, 매우 높은 핵생성 밀도를 보이는 수 나노미터 크기의 다이아몬드 입자가 비정질 탄소 속에 묻혀 있는 것이 관찰된다. BEN에서는 기판에 음의 bias를 인가하므로, 이들은 모두 양의 클러스터이었음을 추정할 수 있다. 수소가 흡착된 PAH⁺ 클러스터는 응축이 되는 경우 수소를 포함하고 있는 비정질 탄소가 될 것이고, 수천 개의 탄

소를 함유하고 있는 수 나노미터 크기의 다이아몬드는 PAH⁺ 클러스터에서 수소가 유리된 양의 클러스터이었음을 추정할 수 있다.

이러한 수 나노미터 크기의 다이아몬드 핵생성 밀도가 BEN 처리 후 얻어지는 높은 핵생성 밀도와 거의 일치한다고 알려져 이러한 다이아몬드 클러스터가 BEN의 높은 핵생성 밀도 및 실리콘 기판 위에서의 heteroepitaxy를 야기시키는 원인으로 생각된다. BEN 처리 후 성장 조건에서는 다시 메탄 농도를 1 ~ 2 %로 낮추므로 크기가 작은 음의 클러스터의 증착과 원자단위의 식각이 동시에 일어날 것이다. 따라서 식각속도가 낮은 나노미터 크기의 다이아몬드 들은 계속 성장을 하고, 비정질 탄소는 식각이 되어 결과적으로 높은 핵생성 밀도를 갖는 조직이 얻어질 것이다.

다음에 고려해 볼 것은 흑연을 포함한 모든 종류의 carbon들이 다이아몬드의 핵생성을 촉진시킨다는 사실이다. 이는 기존의 기판에서의 비균일 핵생성을 기본으로 한 모델에서는 이해하기 어려운 현상이다. 처음 기체 활성화 과정 없이 다이아몬드 seed를 사용하여 다이아몬드를 성장시키는 경우에는 미량의 흑연이 성장하는 다이아몬드 표면에 존재하면, 곧 표면 전체가 흑연에 의하여 덮혀버리게 되어 이를 식각시켜야만 계속 다이아몬드를 성장시킬 수 있었다. 이는 다이아몬드의 성장속도가 흑연이나 다른 종류의 탄소 상의 성장속도보다 훨씬 느리기 때문이다. 따라서 다이아몬드를 성장시키는데 다른 형태의 탄소 상이 존재하는 것은 고전적인 결정성장이론에 의하면 매우 불리한 조건이다. 따라서 이러한 현상은 고전적인 결정성장 이론에 의하여 설명될 수 없다.

Charged cluster model에 의하면, 다이아몬드의 핵생성이 기상에서 일어나므로, 기판에 다른 종류의 탄소 상이 있어도 크게 불리할 것이 없다. 기상에 존재하는 다이아몬드 클러스터를 성장하는 표면에 달라붙게 하는데 관여되는 힘은 정전기에 의한 Coulomb force와 van der Waals force이다. 기판은 클러스터와 같은 전하를 띄고 있을 것이므로 반발력을 만들고, van der Waals force가 인력을 만들 것이다. 따라서 van der Waals force를 높이는 물질이 성장에 유리할 것이다. 다이아몬드 클러스터와 가장 큰 van der Waals 인력을 갖는 물질은 excess 표면에너지를 만들지 않는 다이아몬드이고, 그 다음은 excess 표면에너지를 적게 하는 물질로, 탄소의 다른 상으로 생각된다⁴⁷⁾. 또한 탄소 상은 식각이 됨으로서 표면

에 접근하는 클러스터의 크기를 증가시켜 상대적으로 전기적 반발력을 감소시킬 것으로 예상되어 전하를 띤 클러스터가 표면에 달라붙는 것을 촉진시킬 것이다.

5. 핵생성 위치와 필름의 미세조직

비균일 핵생성이론에 의하면 기판에서 핵생성이 일어날 곳으로 예상되는 장소는 움푹 패인 groove이다. 접착각이 같을 때 groove의 각도가 예리할수록 핵생성 barrier가 감소하기 때문에 편평한 면보다 핵생성 속도가 훨씬 더 높다. 또한 convex한 표면은 편평한 면보다 핵생성 barrier가 커서 편평한 면보다 핵생성 속도가 현저히 낮다⁴⁸⁻⁴⁹⁾. 그럼에도 불구하고 실제로 관찰되는 현상은 convex에서의 핵생성이 우세하게 나타난다⁵⁰⁻⁵¹⁾. 이러한 현상은 비균일 핵생성이론과 정면 상충되는 것으로 기체활성화에 의한 저압다이아몬드에서 제시되어온 비균일 핵생성 기구를 다시 생각할 필요가 있다. 이러한 현상을 charged cluster model로 접근하면 설명이 된다. 기상에서 핵생성된 charged nuclei가 기판으로 내려앉게 되므로 기판과 이 nuclei 사이에 electric field가 생기게 되고 뾰족하게 나온 모서리에서 electric field의 gradient가 커서 이런 곳에 charged nuclei이 잘 앉게 된다.

다음으로 CVD 다이아몬드 합성에서 나타나는 특이한 현상으로 cauliflower 미세조직을 들 수 있다^{24, 28)}. Hot filament CVD에서는 기판의 온도가 낮을 때 또는 메탄 농도가 높을 때 주로 cauliflower 또는 ball-like diamond가 나타난다. 이러한 cauliflower 미세조직의 생성은 atomic 또는 molecular unit의 결정성장으로는 설명이 되지 않는다. 고전결정성장이론에 의하면 cauliflower 미세조직이 생긴다는 것은 높은 비균일 핵생성 밀도를 의미한다. 이러한 높은 핵생성 밀도를 얻기 위해서는 높은 과포화도가 필요하다. 그러나 표면에서의 과포화도를 올리는 것에는 한계가 있다. 그 한계가 표면에서의 kinetic roughening 혹은 supersaturation roughening이라고 하는 것이다. Kinetic roughening은 계면이 다이아몬드 표면과 같이 singular라고 하더라도, 과포화도가 증가함에 따라, 2차원 핵생성 등이 활발히 일어나서 흡착된 탄소원자의 mean residence distance보다 ledge의 거리가 더 적은 경우를 말한다. 이러한 경우는 sticking coefficient가 1이

된다. 즉, 표면에서의 원자의 성장에 barrier가 존재하지 않는다. 따라서 더 이상의 과포화도가 표면에 build up 되지 않는다. 그런데 이러한 kinetic roughening을 야기시키는 과포화도는 2차원 핵생성이 본격적으로 시작되는 과포화도와 거의 일치한다.

따라서 과포화도의 증가에 따른 미세조직의 변화는 다음과 같다. Kinetic roughening전의 과포화도까지는 anisotropic growth rate에 의한 angular shape이 나타나고, 그 이상에서는 isotropic growth rate에 의한 spherical shape, 그리고 그 이상이 되면, diffusion controlled growth에 의한 instability가 나타나, dendritic, spherulic 조직이 나타난다⁵⁹⁾. 따라서 cauliflower 조직과 같은 높은 비균일 핵생성 밀도는 실제의 atomic or molecular unit으로 일어나는 결정성장에서 얻어지는 경우가 없다. 따라서 cauliflower 미세조직은 기상 핵생성된 클러스터가 크기가 커서, 완전히 epitaxial crystallization을 하지 못한 채 성장하는 미세조직의 증거가 된다. 따라서 cauliflower 미세구조는 CVD 필름이 atomic unit으로 성장한 것인지 cluster unit으로 성장한 것인지를 구별할 수 있는 좋은 예이다. 한편, 저압 다이아몬드에 의한 박막이 아닌 다른 박막에서도 이러한 cauliflower 조직이 자주 관찰되는데 이는 charged cluster model이 저압 다이아몬드 공정뿐만 아니고, 상당히 일반적인 박막공정의 성장기구임을 말해준다.

Charged cluster model에서 제시한 다른 하나는 전이 금속권 위에서 증착되는 soot이다²⁴⁾. Fe, Pt, 그리고 Ni와 같은 전이금속은 charge transfer rate이 높다. 따라서 charged 입자가 이러한 기관 가까이 접근하면 신속히 charge을 잃게 되어 흑연으로 바뀌게 되고 정전기적 척력이 없어지고, van der Waals 인력만 존재하는 상황에서 Brownian coagulation에 의해 기관 표면에 붙게되어 소위 cluster-cluster-aggregation이 일어나, fractal structure와 같은 porous skeletal 조직이 얻어지는 것이다. 이러한 soot의 생성의 charged clusters에 의한 필름 증착이 예상되는 다른 CVD 에서도 일반적으로 관찰된다⁵⁸⁾.

6. Clusters의 증착

Charged clusters가 박막으로 증착될 수 있다는 사실을 뒷받침할 수 있는 실험으로는 최근에 활

발히 연구되고 있는 ICB(Ionized cluster beam) deposition의 경우^{44, 54)}와 Fujita의 Magic size을 들 수 있다⁵⁵⁻⁵⁷⁾. 전자의 경우, cluster beam을 이용한 증착에 따르면 charged cluster을 이용한 증착시에는 epitaxial growth가 일어나는 반면 중성의 clusters을 사용하는 경우에는 nano-sized crystalline가 형성된다. Fujita는 모든 고체 물질들이 그들 고유의 magic size을 갖고 있으며 crystallization이 일어날 때 이 magic size 이상에서부터 crystalline을 나타내고 crystal로부터 amorphous로 transition이 일어날 때도 이 magic size가 고유의 lattice fringe를 갖는 최소 크기라는 사실을 발표하였다. 그는 Al₂O₃, TiC, SiC, metals, diamond 그리고 기타 여러 가지 고체 재료들의 magic size을 계산하였으며 Al₂O₃의 경우는 직접 관찰되었다. 이에 의하면 다이아몬드의 경우 약 2nm로 ~1000 atoms에 해당된다. cluster의 크기가 그들의 magic size 보다 적을 때에는 이들이 liquid-like로 행동하여 이들 cluster들이 접촉하면 하나의 crystal로 coalescence된다. 그리고 magic size보다 큰 입자들은 solid-like로 행동하므로 두 입자가 하나로 합쳐지더라도 각각의 crystalline을 고수하게 된다. 이와 같은 사실들은 charged cluster에 의한 박막 성장이 dense film 뿐만이 아니라 epitaxial 성장도 가져온다는 것을 증명하고 있다. 그리고 또한 cluster 증착에서의 중성이나 lightly charged clusters을 이용한 경우에 나타나는 nano-crystalline들은 CVD 다이아몬드의 경우에 나타나는 cauliflower 미세조직과 잘 일치되는 경향이 있다. 즉 CVD 다이아몬드의 경우 cauliflower는 주로 charge density가 낮게 되는 조건, 즉, methane 농도가 높거나 filament의 온도가 낮은 조건에서 주로 나타난다.

7. 결 론

비균일 핵생성을 바탕으로 하여 hydrogen 또는 hydrogen radical의 흡착에 초점을 둔 기존의 저압 다이아몬드의 핵생성 기구로는 설명되지 않던 현상들, 즉, 다이아몬드 증착과 동시에 흑연의 식각, 모든 carbon 동소체에 의한 다이아몬드의 핵생성 촉진, bias 효과, cauliflower 미세조직의 생성, 전이 금속 위의 soot의 생성, convex에서의 핵생성 등이 기상 핵생성을 바탕으로 한 charged

cluster model에 의해 잘 설명될 수 있다.

감사의 글

본 연구는 재료미세조직 창의연구단의 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] B. D. Deryagin and D. B. fedoseev, *Sci. Am.*, 233(1975), 102.
- [2] W. G. Eversole, U. S. Patent No. 3030188, April 17(1962).
- [3] J. C. Angus, H. A. Will and W. S. Stanko, *J. Appl. Phys.*, 39(1968), 2915.
- [4] B. D. Deryagin and D. B. fedoseev, *Growth of Diamond and Graphite from the Gas Phase* : ch4. Izd. Nauka, Moscow, USSR, 1977.
- [5] B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov and B. V. Deryagin, *J. Cryst. Growth*, 52(1981), 219.
- [6] B. D. Deryagin, D. B. fedoseev, Y. G. Varshavskaja and A. C. Semienova, Izd. Nauka, Moscow, USSR, 1984.
- [7] D. V. fedoseev, V. P. Varnin and B. V. Deryagin, *Russ. Chem. Rev.*, 53(1984), 435.
- [8] S. Masumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka, *J. Mat. Sci.*, 17(1982), 3106.
- [9] M. Kamo, Y. Sato, S. Masumoto, and N. Setaka, *J. Cryst. Growth*, 62(1983), 642.
- [10] S. Yugo, T. Kimura, and T. Muto, *Appl. Phys. Lett.*, 58(1991), 1036.
- [11] X. Jiang, C. L. Jia, *Allp. Phys. Lett.* 67(1995), 1197.
- [12] Q. Chen, L.-X. Wang, Z. Zhang, J. Yang, and Z. Lin, *Appl. Phys. Lett.* 68(1996), 176.
- [13] B. R. Stoner, G.-H. M. Ma, S. Wolter, J. T. Glaa, *Phys. Rev. B* 45(1992), 11067.
- [14] X. Li, Y. Hayash, and S. Nishino, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36(1997), 5197.
- [15] A. Sawabe and T. Inuzuka, *Tin Solid Film*, 137(1986), 89.
- [16] Q. D. Zhuang, H. Guo, J. Heberlein and E. Pfender, *Dia. Rel. Mat.*, 3(1994), 319.
- [17] M. A. Cappelli, T. G. Owano, and C. H. Kruger, *J. Mater. Res.*, 11(1990). 2326.
- [18] X. Jiang, and C-P. Klages. *Phys. Stat. sol. (a)*154, (1996), 175.
- [19] P. Badziag, W. S. Verwoerd, W. P. Ellis and N. R. Greiner, *Nature* 343(1990), 244.
- [20] N. M. Hwang, J. H. Hahn and D. Y. Yoon, *J. Cryst. Growth*, 160(1996), 87.
- [21] N. M. Hwang, G. W. Bahng and D. Y. Yoon, *Diamond Rel. Mater.* 1(1992), 191.
- [22] K. Choi, S.-J. Kang, H. M. Jang, N. M. Hwang, *J. Cryst. Growth*, 172(1997), 416.
- [23] I. D. Jeon, L. Gueroudji, and N. M. Hwang, *Korea J. Ceramics*, 4(1998), in press.
- [24] N. M. Hwang, J. H. Hahn, and D. Y. Yoon, *J. Cryst. Growth*, 162(1996), 55.
- [25] W. A. Yabrough, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(1992), 3179.
- [26] H. Maeda, M. Irie, T. Hino, K. Kusakabe, and S. Morooka, *J. Mater. Res.* 1(1995), 158.
- [27] B. Wei, J. Liang, J. Zhang, Y. Zhu, Y. Li, and D. Wu, *J. Mater. Processing Tech.* 63(1997) 573.
- [28] K. V. Ravi and C. A. Koch, *Appl. Phys. Lett.* 57(1990), 348.
- [29] K. E. Patterson, and C. J. Chu, *Diamond Rel. Mater.* 1(1992), 768.
- [30] A. R. Badzian, T. Badzian, R. Roy, R. Messier and K. E. Spear, *Mater. Res. Bull.* 23(1988), 531.
- [31] N. M. Hwang and D. Y. Yoon, *J. Cryst. Growth*, 160(1996), 98.
- [32] R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, 69(1965), 1238.
- [33] S. Hori, M. Yoshimura, S. Somiya and R. Takahashi in N. Claussen, R. Ruhle and A. H. Heuer(eds.), *Advances in Ceramics*, Vol. 12, Am. Cera. Soc., Columbus, 1963, p. 794.
- [34] R. Becker and Doring, *Ann. Phys.*, 24(1935), 719.
- [35] J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vol. 2(Plenum, New York, 1970) Ch. 7.3.
- [36] J. O'M. Bockris and S. U. M. Khan,

- Surface Electrochemistry(Plenum, New York, 1993) ch2.2.2.
- [37] J. G. Wilson, *The Principles of Cloud-Chambe Technique*(Cambridge University Press, Cambridge, 1951) ch.1.
- [38] N. N. Das Gupta and S. K. Ghosh, *Rev. Mod. Phys.* 182(1946), 225.
- [39] C. Peyrou, in : *Bubble and Spark Chambers*, Ed. R. P. Shutt(Academic Press, Orlando, Fl. 1967) ch.2.
- [40] R. L. Whetten, D. M. Cox, D. J. Trevor, and A. Kaldor, *Phys. Rev. Lett.* 54(1985), 1494.
- [41] M. Kadono, T. Inoue, A. Miyanaaga, and S. Yamazaki, *Appl. Phys. Lett.* 61(1992), 772.
- [42] R. A. Rudder, G. C. Hudson, J. B. Posthill, R. E. Thomas, and R. J. Markunas, *Appl. Phys. Lett.* 59(1991), 791.
- [43] E. Sandre, Ann-M. Bonnet and F. Cyrot-Lackmann, *Diamond Relat. Mater.* 3(1994) 448.
- [44] A. J. Cox, J. J. Nainapampil, M. F. Tabet, A. H. Tehrani, and F. K. Urban III, *Thin Solid Films* 270(1995), 637.
- [45] PH. Gerhardt and Homann, *Combustion and Flame* 81(1990), 289.
- [46] 안효신, 김도연, 황농문, in preparation.
- [47] Paul C. Hiemenz, *Principles of colloid and surface chemistry*, 2nd ed.(Dekker, New York, 1986), ch11.
- [48] D. Turnbull, *J. Chem. Phys.* 18(1950) 198.
- [49] C. A. Scholl and N. H. Fletcher, *Acta Met.* 18(1970), 1083.
- [50] P. A. Denning and D. A. Stevenson, *Appl. Phys. Lett.* 59(1991), 1562.
- [51] R. Ramesham and C. Ellis, *J. Mater. Res.* 7(1992) 1189.
- [52] J. P. Hirth and G. M. Pound, *Condensation and Evaporation*, 1963, Oxford : Pergamon Pree, 90.
- [53] I. Sunagawa, *Morphology of Crystals, Part B. Morphology of Minerals*, ed. I. Sunagawa, 1987, Yokyo : terra Sci. Pub. 509-587.
- [54] P. Melinon, V. Paillard, V. Dupuis, A. Perez, P. Jensen, A. Hoareau, J. P. Perez, J. Tuauillon, M. Broyer, J. L. Vialle, M. Pellarin, B. Baguenard and J. Lerme, *Int. J. Moden Physics B.* 9, Nos. 4&5(1995), 339.
- [55] H. Fujita, *Studies on atom clusters by ultra-high voltage electron microscopy*, *Materials Transactions, JIM*, 35(9), (1994), 563.
- [56] H. Fujita, *Usefulness and applications of electron microscopy to materials science*, *Materials Transactions, JIM*, 31(7), (1990), 523.
- [57] H. Fujita, *Atom clusters - new applications of high voltage electron microscopy micro-laboratory to materials science*, *Ultramicroscopy*, 39, (1991). 369.
- [58] 정우석, PhD thesis, KAIST 재료공학부, 1998.