

## 기상합성법에 의한 다이아몬드분말의 합성

### Synthesis of Diamond Powders by the Chemical Vapor Deposition Method

한국과학기술연구원 이재갑\* · 백영준 · 은광용  
한양대학교 이진열 · 박종완

#### 1. 서 론

다이아몬드는 고온고압(high pressure and high temperature; HPHT)법, 폭발 (explosion)법 및 기상화합증착(chemical vapor deposition; CVD)법에 의해 합성된다. 이러한 합성법에 따라 얻어지는 다이아몬드의 형태는 서로 다르다. 1955년 미국의 GE사에서 처음으로 합성된 HPHT 다이아몬드의 전형적인 모양은 수 백  $\mu\text{m}$  크기를 갖고 (100)면 및 (111)면을 갖는 단결정 입자(grit)이다. 이후 러시아 및 중국에서 주로 시도된 폭발법에서 합성되는 다이아몬드의 불규칙한 모양을 갖는 분말인데, 크기는 수 nm에서  $\mu\text{m}$  정도이다. 1980년대에 개발된 CVD법에서 제작되는 다이아몬드는 막(film) 형태이며, 크기는 직경이 수에서 수 십 cm이고, 두께는 수 mm에 이르기까지 다양하다. 한편, CVD법에 의한 다이아몬드합성은 기상반응을 포함하기 때문에, 기상에서의 균일핵생성(homogeneous nucleation) 조건을 유도할 경우 입자 형태의 다이아몬드합성이 가능하다. 이러한 시도는 1980년대이래 여러 그룹에서 시도되었지만, 합성 가능성을 확인하였을 뿐, 재현성 있는 다이아몬드분말합성에는 이르지 못하였다. 본 연구에서는 CVD법에서 균일핵생성을 유도하여 다이아몬드분말을 합성하였다. 다이아몬드 분말은 직경 수 백 nm를 갖는 구상을 갖는 다결정체이였으며, 비다이아몬드상을 많이 함유하였다.

#### 2. 실험방법

합성에 사용된 장치는, 일곱 개의 음극을 사용하는 다음극 직류전원 플라즈마기상화학 증착 (multi(7)-cathode direct current plasma assisted chemical vapor deposition, MCDC PACVD) 다이아몬드합성장치로, 직경 75~100mm의 다이아몬드웨이퍼 합성용이다. 이 장치에서 7 음극의 배치는 가운데 하나의 음극을 중심으로 여섯 개의 음극이 60° 간격으로 위치하며 인접 음극간 거리는 38mm이다. 플라즈마는 일곱 개의 음극과 하나의 기판(몰리브데넘 또는 텅스텐)사이에서 커다란 하나로 형성되며, 다이아몬드막은 기판 위에 합성된다.

본 연구에서는, 다이아몬드의 균일핵생성이 효과적으로 일어나는 조건을 만들기 위해 기판 부위의 구조를 변형하였다. 즉, 기판으로 열전도도가 좋은 구리(직경 100mm, 두께 10mm)를 사용하고, 이 기판 위에 각 음극 아래에 일곱 개의 더미 몰리브데넘 디스크(직경 15mm, 두께 5mm)를 놓아 플라즈마가 각 음극-더미디스크 set 사이에 독립적으로 형성되도록 하였다. 음극과 더미디스크 사이의 거리는 40mm이었으며, 구리 기판이 놓여진 양극은 수냉되었다. 이러한 구조에서, 각 플라즈마의 가장자리에 있으며 구리기판 상에 있는 기상이 과냉각되어 다이아몬드 입자의 균일핵생성 조건이 만들어지고 이 입자가 구리 기판 위로 떨어져 적층된다. 가스조성은 8%CH<sub>4</sub>-92%H<sub>2</sub>, 구리기판의 온도는 420~476°C 이었다. 합성 시간은 3-5 시간이었다. 합성 후 회색을 보이는 분말이 구리기판에 적층되어 있는 기판을 FESEM (Field emission scanning electron microscopy) 홀더에 장입하여, 기판 위치에 따른 조직변화를 관

찰하였다. 조직관찰 후 다이아몬드 분말을 채취하여 Raman, XRD, TEM 분석을 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 구리기판 위에 적층된 분말을 보여주는 것이다. 분말의 직경이 수십에서 수 백 nm인 구형이며, 표면은 울퉁불퉁하다. 표면조직은 다이아몬드막합성에서 고메탄조성 또는 낮은 플라즈마 intensity 조건에서 관찰되는 ball-like 다이아몬드막의 것과 유사하다. 분말의 Raman spectrum에서  $1332\text{cm}^{-1}$  근처에서 나타나는 다이아몬드 peak 그리고  $1400\text{cm}^{-1}\sim 1700\text{cm}^{-1}$  영역에서 나타나는 비다이아몬드상의 것이 나타나는 것으로부터, 분말이 다이아몬드이며 비다이아몬드상 (흑연상)을 다량 함유하고 있음을 확인할 수 있었다. 수 백 nm 크기를 갖는 다이아몬드 분말의 XRD 분석결과, 일반적인 다이아몬드에서 관찰되는 (111), (220), (311) peak들이 명확히 관찰되었는데, 각 peak의 폭은 상대적으로 넓었다. (111) peak의 폭으로부터 계산된 입자(또는 grain boundary)의 크기는 약 30nm이었는데, 이는 다이아몬드 분말이 다결정체임을 의미한다. 다이아몬드 분말의 TEM 분석에서 (111), (220), (311)의 ring pattern 및 grain boundary 관찰로부터 다이아몬드 분말이 다결정임을 확인할 수 있었다. TEM 조직에서 공공(void)은 관찰되지 않았다. 한편, 다이아몬드 분말의 크기는 분말 적층의 아랫면에서 윗면으로 갈수록 증가하였는데, 이는 다이아몬드분말이 기판상에서 성장하였음을 보여주는 것이다. 따라서 다이아몬드분말은, 기상에서 핵생성된 nm 크기(100nm이하)의 입자가 기판으로 떨어지는 과정 또는 기판 상에서 성장과정을 통해 형성되었음을 알 수 있다. 여기서 다이아몬드 분말의 성장기구는 기상에서 형성된 핵들의 sintering 또는 각 핵 상에서의 2차 핵생성을 예상할 수 있는데, 낮은 구리 기판의 온도 및 공공이 없는 조직을 고려하면 후자일 것으로 판단된다.

### 4. 결 론

CVD법을 이용하여 다이아몬드분말을 합성하였다. 다이아몬드분말은 비다이아몬드상을 함유하였으며, 크기가 수 백 nm인 다결정의 구형이었다. 다이아몬드분말의 형성은, 기상에서 균일핵생성에 의해 형성된 입자의 생성 및 2차 핵생성 과정을 통한 성장에 의해 이루어졌다. 본 연구에서 합성된 다이아몬드 분말은 구형이고, 다량의 비다이아몬드상을 함유하여 전도성을 가지기 때문에, 고품위의 연마제 뿐만 아니라 극한 상황에서 사용될 수 있는 FED (field emission display)의 전극재료 등과 같은 전자재료, DDS (drug delivery system)와 같은 바이오 분야에 응용될 수 있을 것이다.

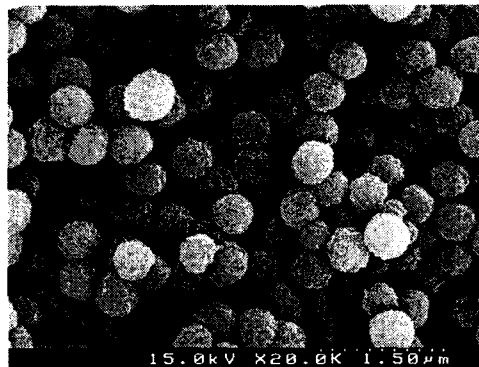


그림 1. Diamond powders deposited by the CVD method.