

# 가스로부터의 다이아몬드 합성

임 대 순\*

(\*고려대 공대 재료공학과 부교수)

## 1. 서 론

다이아몬드는 지금까지 인간이 접한 재료 중에서 경도 및 내마모성이 가장 높고, 상온에서 가장 열전도도가 높으며, 우수한 투과성과 화학적 안정성 등으로 고가의 보석으로 인정 받고 있으며 산업적으로도 우수한 특성을 발휘하고 있다. 광물 다이아몬드는 지구 속 150km의 고온과 고압 속에서 생성되는 예에서 볼 수 있듯이 다이아몬드는 열역학적으로 고온 고압에서 안정하여 제조 공정은 고온 고압을 요구하게 된다. 그러므로 인공적인 합성은 경제적으로 기술적으로 제한적일 수 밖에 없었다. 이러한 문제를 극복하기 위한 시도중 최초로 보고 된 것은 1911년 von Bolton에 의한 저압 가스로부터의 다이아몬드 합성이다[1]. 이러한 주장은 당시 주목을 받지 못했고 1950년대에 들어서 미국과 소련에서 체계적인 연구가 시작되었다. 그러나 1980대 일본을 중심으로한 새로운 가스 합성 기술들에 의한 저압에서의 성공적인 다이아몬드 막의 합성이 보고 되기 전까지는 낮은 성장속도와 흑연(graphite)이 동시에 형성되는 문제 등으로 주목을 받지 못했다. 과거 고온 고압법에 의해 생산된 다이아몬드가 절삭이나 연마제로 제한되어 사용되고 있는데 비해 이러한 다이아몬드 박막 및 코팅 기술의 개발은 다이아몬드의 우수한 특성과 더불어 여러 분야의 산업적 응용을 가능케 할 수 있을 것으로 생각되어 활발한 연구가 진행되고 있으며 상업화에 대한 관심 또한 증대되고

있다[2,3].

본 고에서는 관심이 증대되고 있는 다이아몬드 막의 기초적인 합성 원리 및 응용 분야, 연구 동향을 소개하고자 한다.

## 2. 다이아몬드 박막의 제조 원리와 생성 메카니즘

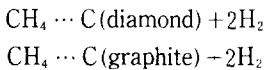
어느 박막 증착공정이나 다음과 같은 세가지 단계를 거치게 된다: (1) 원자, 이온, 분자 등의 생성 (2) 이러한 것들의 기판으로의 이동 (3) 기판에 반응하여 고체상으로 응착. 다이아몬드 막의 생성도 이러한 단계를 통해 증착되는데, 가스상으로부터 다이아몬드를 얻는 방법은 탄화 수소가 열 분해되어 기판 등에 증착되는 화학적 증착법(chemical vapour deposition), 탄화 수소 혹은 탄소 이온 등을 이용하는 물리 증착법(physical vapor deposition) 혹은 위 두 방법이 조합된 즉 radio frequency나 microwave plasma 등에 의해 열 분해 효과를 증대시키는 방법 등으로 나눌 수 있다[3].

다이아몬드의 형성 메카니즘에 대하여는 아직까지 논란이 있으나 효과적으로 다이아몬드 박막을 얻을 수 있는 방법들이 보고되었고 이를 근거로 몇가지 형성 모델들이 제시되었다. 전형적인 다이아몬드 형성 공정은  $CH_4$ 와 같은 탄소를 포함하는 반응 가스와 수소를 혼합한후 대기압 보다 작은 압력과 플라즈마나 약 2000°C의 filament를 통과시키면 800°C 내외의 기판에 그림 1과 같은 다이아몬드 결정이 증



그림 1. Scanning electron micrograph of tungsten filament heated vapor deposited diamond crystals.

착된다. 이때 제기되는 의문은 어떻게 준 안정상인 다이아몬드 상이 열역학적이므로 안정한 graphite에 대신하여 생성될 수 있는가이다. 이때 메탄가스가 분해되어 다음과 같은 반응식에 의해 다이아몬드와 흑연(graphite)이 생성될 수 있다.



이러한 원리를 이용한 것이 Eversole의 특허이다. [5] 그는 0.1-1.0torr의 압력과 1000°C 온도에서 다이아몬드 분말에 다이아몬드와 흑연 결정의 혼합물을 증착시킨 바 있다. 그러나 흑연이 같이 생성되어 수소 분위기에서 약 1000°C의 온도로 태워 없애야 했으며 증착속도 또한 매우 느렸다.

모스크바에 있는 Institute of Physical Chemistry의 Deryagin의 atomic 수소가 흑연에 대해 “용매”작용을 한다는 주장과 연구 결과는 다이아몬드 박막 제조에 결정적인 진보를 가져왔다[6]. 이 연구 결과는 1950년대부터 다이아몬드박막 형성에 대해 의심을 불식시키는 계기가 되었다. 그 후 많은 연구자들에 의해 수소의 흑연에 대한 etching효과[7, 8], 흑연 식출의 원인이 되는 불포화 탄화 수소의 억제효과[9] 등의 원인으로 다이아몬드 박막이 생성될 수 있음을 보였다. Angus[10] 등은 수소가 흑연을 다이아몬드 보다 500배 빠르게 etching될 수 있음을 보였다. 또한 활성화된 메탄-수소 혼합 가스가 직접 분해되는 것이 아니라 methyl group으로 덮이고 이

들의 chain 반응에 의해 다이아몬드가 성장한다는 주장도 있다[11].

수소와 더불어 주요한 역할을 하는 것으로 산소를 들 수 있다. 산소, 물, 일산화탄소 등을 첨가하여 여러 형태의 다이아몬드 성장에 있어 산소의 영향을 조사한 바 있다. [12-14] 산소나 수증기의 첨가는 다이아몬드의 결정성을 높이고[9], 성장속도를 증대시킬 수 있음[10]을 실험적으로 보였고, 비다이아몬드 상의 산화에 영향을 미쳐 흑연 성장을 방해하고, etching 속도에도 영향을 끼치는 것으로 설명하였다. 이러한 이유에서 수소와 함께 산소를 직접 혹은 간접적인 방법으로 흘려 보내고 있다. Bachmann등은[15] 여러 방법에 의한 여러 연구자들의 데이터를 모아 C-H-O 다이아몬드 증착 상태도를 그렸다. 이 상태도에서 볼 수 있듯이 다이아몬드 증착을 위해서는 조성 영역이 한정되어 있음을 보여주고 있다. 이 밖에도 다이아몬드상의 형성과 성장에는 기판재료의 표면 상태, 기판 온도, 가스 상의 온도등이 영향을 미치게 된다. 이중 가스상 및 기판의 온도는 성장율에 직접적인 영향을 미치게 되는데 이는 다음에서 설명하려고 하는 증착기술 방법과 밀접한 관계가 있다.

### 3. 증착 방법

다이아몬드의 상업화를 위해서 해결하여야 할 문

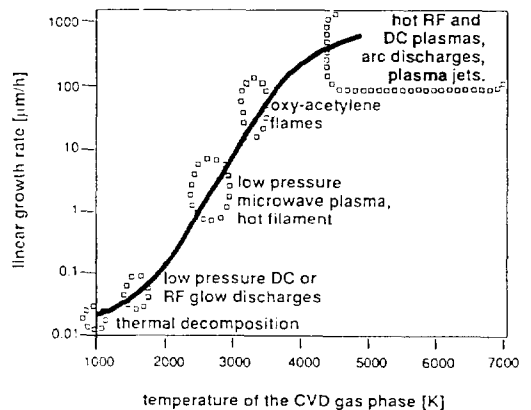
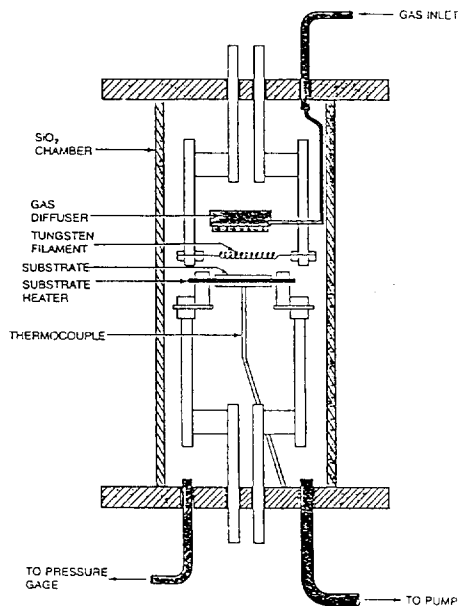
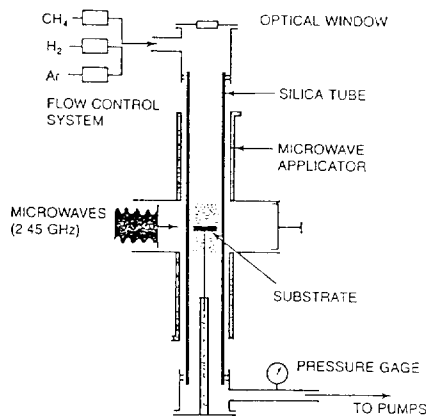


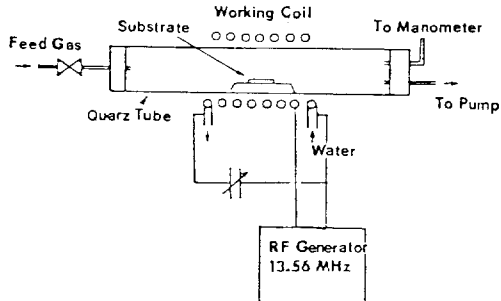
그림 2. Temperature of the CVD gas phase vs growth rate. The gas temperatures depends on their CVD methods.



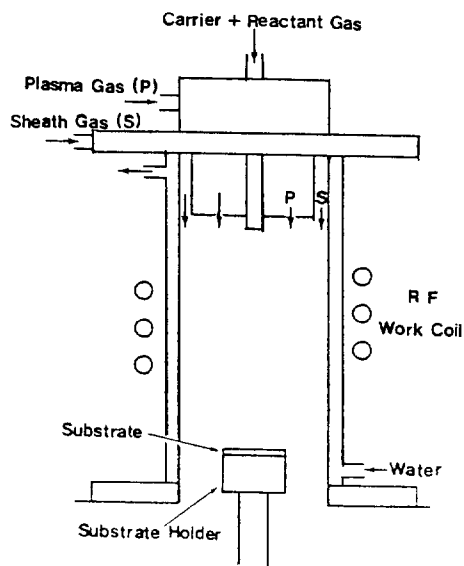
(a) heated filament assisted chemical vapor deposition system,



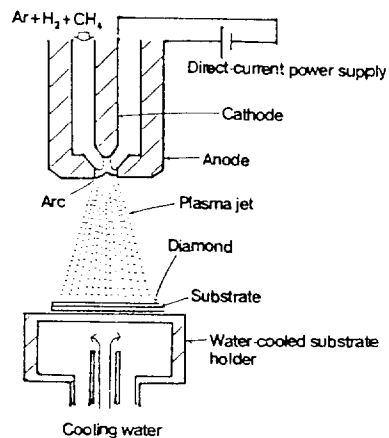
(b) microwave plasma-assisted chemical vapor deposition system,



(c) rf glow discharge plasma system,



(d) rf induction thermal plasma system, and



(e) plasma jet system.

그림 3. Schematic diagrams of the deposition apparatus

제점 중의 하나는 성장율을 높이는 문제이다. 이의 해결을 위해 여러 제조 방법들이 개발되었다. 그림 2는 증착 방법에 따른 가스 상태의 온도와 성장율과의 관계를 보여 준다. 이 그림은 높은 증착 속도를 위해서 DC plasma와 같이 가스상의 온도를 높여 주는 것이 필요하다는 점을 말하고 있다. 본장에서 대표적인 다이아몬드 증착방법을 간략하게 소개하고자 한다.

그림 3(a)은 3(b)와 더불어 가장 많이 쓰이는 방

법 중의 하나로 Deryagin에 의해 처음 제안된 hot-filament방법(HFCVD)을 이용한 장치 개략도이다. 이 장치는 비교적 간단한 장치로 진공 용기 중에서 장착된 약 2000°C의 텅스텐 등의 filament에 탄화수소 및 수소가스 등을 흘려 보내 약 1000°C 내외의 기판에 증착시키는 방법으로는 0.1에서 10 $\mu$ m/h의 성장속도가 흔히 보고된다[1, 16] 그림 3(b)는 microwave plasma assisted method(MPACVD)의 개략도이다[1]. 가스들은 반응관으로 유입되고 2.45 GHz 주파수의 마이크로웨이브 power source에 의해 플라즈마가 생성되고 플라즈마 내부에 설치된 기판에 증착된다. 일반적으로 MPACVD 방법에 의해 양질의 다이아몬드 상이 얻어지는 것으로 보고되고 있다. 그림 3(c) Matsumoto에 의해 시도된 radio frequency(RF) wave에 의한 증착 방법[17]이다. 이 방법으로 7000에서 12000kg/mm<sup>2</sup>의 높은 Vickers 경도 값을 얻었으며, 기판과의 접착력이 강한 박막을 얻을 수 있음을 보고하였다. 그림 3(d)는 역시 Matsumoto등[18]에 의해 시도된 RF 유도 코일에

의한 열 플라즈마 방법의 개략도이다. 후자의 방법에 따라 Mo 기판 위에 증착시킨 다이아몬드 성장속도는 60 $\mu$ m/h에 달해 성장속도면에서 큰 진보를 가져오는 계기가 됐다. 그러나 이 방법은 높은 플라즈마 온도의 영향으로 기판온도를 낮게 유지하는 것이 문제이며 균일한 두께의 막을 얻기가 쉽지 않다. 그림 3(e)의 방법은 플라즈마 제트 방법의 일종으로 Fujitsu 연구소에 의해 개발된 diajet라 명명된 기기의 개략도[19]이다. 알곤, 수소, 메탄이 혼합된 가스가 원통형의 전극을 통과하게 되고 전압을 걸어주게 되면 아크가 전극 끝에서 발생하게 되어 플라즈마가 생성되고 Si 기판에 분사시키면 다이아몬드가 합성된다. 이때 얻어진 성장 속도는 180 $\mu$ m/h에 달한다는 보고가 있었다.

이 방법들 외에도 DC 아크 플라즈마 법[20], ECR microwave 법[21], electron assisted method (EACVD)등[22]이 흔히 사용된다.

#### 4. 특성 및 응용 분야

표 1. Comparison of semiconducting properties

Properties	Diamond	$\beta$ -Silicon carbide	GaAs	Silicon
Lattice constant (Å)	3.567	4.358	5.65	5.430
Thermal expansion( $\times 10^{-6}$ °C)	1.1	4.7	5.9	2.6
Density(g cm <sup>-3</sup> )	3.515	3.216		2.328
Melting point(°C)	4000	2540	1238	1420
Bandgap(eV)	5.45	3.0	1.43	1.1
Saturated electron velocity ( $\times 10^7$ cm s <sup>-1</sup> )	2.7	2.5	1.0	1.0
Carrier mobility(cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )				
Electron	2200	400	8500	1500
Hole	1600	50	400	600
Breakdown( $\times 10^5$ V cm <sup>-1</sup> )	100	40	60	3
Dielectric constant	5.5	9.7	12.5	11.8
Resistivity( $\Omega$ cm)	10 <sup>13</sup>	150	10 <sup>8</sup>	10 <sup>3</sup>
Thermal conductivity(W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	20	5	0.46	1.5
Absorption edge( $\mu$ m)	0.2	0.4		1.4
Refractive index	2.42	2.65	3.4	3.5
Hardness(kg mm <sup>-2</sup> )	10000	3500	600	1000
Johnson figure of merit( $\times 19^{23}$ W $\Omega$ s <sup>-2</sup> )	73856	10240	62.5	9.0
Keyes figure of merit ( $\times 10^{23}$ W cm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> °C)	444	90.3	6.3	13.8

다이아몬드의 특성 중 고경도, 저마찰계수, 높은 열전도도 등은 공구, 칼, 연마제, 베다링과 같이 내마모성을 요구하는 분야에 응용이 가능하리라 믿어 연구가 진행 중이다. 이 분야는 접착력의 문제, 모재 온도를 낮추는 문제 등과 경제성 문제등이 해결되면 실용화가 가까운 장래에 이루어지리라 믿는다 [1, 23, 24].

또한 잠재적인 응용 분야 중 가장 기대를 많이 하는 분야는 반도체에의 응용이다. 표 1은 다른 반도체 재료와 전기적 성질을 비교한 것이다[25]. 높은 band gap 에너지, 높은 carrier mobility 값, 큰 breakdown voltage 값 등은 고온, 고속, 고출력의 전자기에 응용될 수 있음을 보여준다. 고온 point contact 트랜지스터의 응용이 그 한 예이다. Jonson figure of merit은 Si보다 약 8000배,  $\beta$ -SiC의 경우보다 약 8배가 높아 UHF보다 주파수가 큰 power amplifier에 적합하며 높은 유전 상수, 구리 보다 훨씬 높은 열전도도, Keys figure of merit 값은 Si보다 30배,  $\beta$ -SiC보다 약 8배가 높아 열 문제가 없는 고밀도 IC등에 적합함을 보여 주고 있다. 다이아몬드 박막 형성시 가스상에 휘발성 보론등의 첨가와 ion implantation의 방법에 의해 doping도 가능하여 이에 관련된 연구가 보고되고 있으며 디바이스 제작 기술에 대한 연구가 진행 중이다[26~28].

다이아몬드는 infrared light (IR) 과 가시광선 모두에게 투명하며 굽힘에 강하고 화학적으로 안정하여 창이나 렌즈의 코팅에 적합하다. 그리하여 미국 해군 연구소에서는 군사용 위성과 미사일 등에 응용을 위해 연구를 진행하고 있다. 마이크로 웨이브 주파수 파장을 통과시키기 때문에 radom이나 nose cone 등에 사용이 예상되며, 온도와 방사선 등의 손상에 다른 어떤 반도체 재료보다 안전하여 인공위성 등의 극한조건의 응용이 검토되고 있다. 또한 Sony 회사에서는 스피커의 다이아후렘에 코팅하여 fidelity를 높이는 기술을 개발한 바 있다. 이와 같이 다이아몬드의 탁월한 열적, 기계적, 광학적, 전기적 특성 등은 재료 특성 때문에 제한되고 있던 분야의 새로운 신소재로서 응용이 고려되고 있거나 개발 중이다[1, 2, 24].

## 5. 결 론

이상과 같이 실용화되면 막대한 혜택 및 경제적

이득을 줄 것으로 예상되어 일본과 미국, 유럽 등에서 활발한 연구가 진행되고 있는 인공적인 다이아몬드 막을 형성하는 기초적인 원리 및 방법, 응용 분야 등을 소개하였다. 일본에서만도 대학, 연구소, 기업체의 연계로 과거 20년 동안 100여건의 특허를 출원해 놓고 있는 등 막대한 투자로 각 분야에 상용화가 머지 않아 이루어질 전망으로 국내에서도 이 분야의 다양한 연구가 이루어지지 않으면 기술격차가 심화될 것으로 전망이 된다. 소개된대로 다이아몬드 박막 기술은 여러 분야의 응용이 가능하고 메카니즘 등 밝혀지지 않은 점들이 많아 산, 학, 연의 연계로 도전해 볼 만한 분야라고 말할 수 있다.

## 참 고 문 헌

- (1) K.E.Spear, "Diamond-Ceramic Coating of the Future", J.Am.Ceram.Soc., vol 72, No.2, pp 171-91, 1989
- (2) A.S.Bown, "Diamond Shine Brightly in Aerospace's Future", Aerospace America, pp 12-15, Nov 1987
- (3) R.Roy, "Diamonds at Low Pressure", Nature vol 325, No.1, pp 17-18, 1989
- (4) B.D.Sartwell and A.Mattews, "Surface and Coating Technology, vol 38, pp 19, 1989
- (5) W.G.Eversole, "Synthesis of Diamond", U.S.Patn., No.3030188, Apr 17, 1962
- (6) B.V.Deryagin and D.B.Fedoseev, "The synthesis of Diamond at Low Pressure", Sci.Am., vol 233. No.5, pp 102-109, 1975
- (7) N.Setaka, "Vapor Deposition of Diamond", pp 1156-1163 in Chemical Vapor Deposition 1987, Proceeding of the 10th Inter.Conf. on Chemical Vapor Deposition, Ed. by G.W.Cullen and J.Blocher.Jr., Electrochemical society, Pennington, NJ, 1987
- (8) Y.Saito, K.Saito, H.Tanaka, K.Fujita, and S.Matsuda, "Diamond Synthesis from Methane-Hydrogen-Water Mixed Gas using a Microwave Plasma", J.Mater.Sci., vol 23, No.3, pp 842-46, 1988
- (9) L.R.Martin and M.W.Hill, "Diamond film Synthesis in a Chemistry simplified system", ApplPhys. Lett., vol 55, No.21, pp 2248-9, 1989
- (10) J.C.Angus, H.A.Will and W.S.Stan Ko, "Growth of Diamond Seed Crystals by Vapor Deposition", J. Appl.Phys, vol 39, pp 2915-22, 1968
- (11) M.Tsuda, M.Nakajima, and S.Oikawa, "Epitaxial Growth Mechanism of Diamond Crystals in CH<sub>4</sub>

- H<sub>2</sub> Plasma", J.Am.Chem.Soc., vol 108, pp 5780-3, 1986
- (12) T.Kawato and K.Kondo, "Effects of Oxygen on CVD Diamond Synthesis", Jpn.J.Appl.Phys. vol 26, No.9, pp 1429-32, 1987
- (13) C.P.Chang, D.L.Flamm, D.E.Ibbotson, and J.A. Mucha, "Diamond Crystal Growth by Plasma Chemical Vapor Deposition", J.Appl.Phys., vol 63, No. 5, 1744-48, 1988
- (14) T.Kawato and K.Kondo, "Effects of Oxygen on CVD Diamond Synthesis", Jpn.J.Appl.Phys., vol 26, No.9, 1428-32, 1987
- (15) P.K.Bachmann, D.Leers, and H.Lydtin, "Towards a General Concept of Diamond Chemical Vapor Deposition", Diamond and Related Materials, vol 1, pp 1-12, 1991
- (16) K.Okano, H.Naruki, Y.Akiba, T.Kurosu, M.Iida and Y.Hirose, "Synthesis of Diamond Thin Film Having Semiconductivity Properties", Jpn.J.Appl. Phys., vol 27, No.2, pp L173-L175, 1988
- (17) S.Masumoto, "Chemical Vapor Deposition of Diamond in RF glow discharge", J.Mater.Sci.Lett., vol 4, pp 600-602, 1985
- (18) S.Masumoto, M.Hino, and T.Kobayashi, "Synthesis of Diamond Films in a RF Induction Thermal Plasma", Appl.Phys.Lett., vol 51, No.10, pp 737-39, 1987
- (19) "New Synthesis of Diamond", Tech Japn, vol 21, ppp 79, 1988
- (20) F.Akatsuka, Y.Hirose and K.Komaki, "Rapid Growth of Diamond Films by Arc Discharge Plasma CVD", Jpn.j.Appl.Phys., vol 27, No.9, pp L1600-L1602, 1988
- (21) J.Suzuki, H.Kawarada, K.S.Mar, J.Wei, Y.Yokota and A.Hiraki, "The Synthesis of Diamond Films at Lower Pressure and Lower Temperatur Using Magneto-Microwave Plasma CVD", Jpn.J.Appl. Phys., vol 28, No2, 27-29, 1989
- (22) A.Sawabe and T.Inuzuka, "Growth of Diamond Thin Films by Electron Assisted Chemical Vapor Deposition and Their Characterization", Thin Solid Films, vol 137, pp 89-99, 1986
- (23) P.J.Brau, C.S.Yust, L.J.Heatherly, and R.E.Clausing, "Morphological Aspects of the friction of Hot Filament-Grown Diamond Thin Films", in Mechanics of Coatings, Ed. by D.Dowson, C.M. Taylor and M.Godet, Proceed.of the 16th Leeds-Lyn Symp. on Tribology, in France 1989, pp 399-408, Elsevier, 1990
- (24) 문한규 외, "다이아몬드 박막구조 및 역학적 특성 평가에 관한 연구 보고서", KSRI-91-106-IR, 과학기술처
- (25) I.M.Buckly-Golder et al, "Post processing of Diamond and Diamond Films-", Diamond and Related Materials, vol 1, pp 43-50, 1991
- (26) M.W.Geis,D.D.Rathman, D.J.Ehrlich, R.A.Murphy and W.T.Lindly, IEEE, Electro.device letter, EDL-8, pp 341, 1987
- (27) H.Shiomi, Y.Nishibayashi, and N.Fjijmori, Jpn.j. Appl.Phys., vol 28, pp L2153, 1989



**임대순(任大淳)**

1952년 7월 10일생. 1978년 고려대 공대 재료공학과 졸업. 1981년 동 대학원 재료공학과 졸업(석사). 1985년 미국 일리노이대 재료공학과 졸업(공학). 1986~1988년 미국 표준연구원(NIST) 연구원. 1988~1991년 한국표준연구소, 선임 및 책임연구원. 현재 고려대 공대 재료공학과 부교수.