

## 대기압 열플라즈마 CVD에 의한 다이아몬드 합성

이 재 호 · 고 명 원\* · 박 동 화

인하대학교 공과대학 화학공학과

\*생산기술연구원 생산시스템개발센터

(1993년 4월 1일 접수, 1993년 9월 21일 채택)

### Diamond Synthesis by the Thermal Plasma CVD at Atmospheric Pressure

Jae-Ho Lee, Myung-Wan Ko\*, and Dong-Wha Park

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Inha Univ., Incheon 402-751, Korea

\*Production & System Eng. Res. Center, KAITECH, Seoul 152-020, Korea

(Received April 1, 1993, Accepted September 21, 1993)

**요 약 :** 아르곤 열플라즈마 CVD장치를 제작하여 메탄과 수소기체의 화학적인 반응을 이용해서 대기압하에서 몰리브덴 기판에 준안정상(metastable state)의 다이아몬드를 합성하였다. 증착실험 후 SEM 관찰, X선 회절 및 Raman분광분석을 행한 결과, 기판표면온도와 수소에 대한 메탄 농도비에 따라 증착 입자의 morphology가 변화하였다. 본 연구에서 설정한 증착조건 범위에서, 다이아몬드는 기판표면의 온도가 약 890°C와 수소에 대한 메탄 농도비가 0.5%로 하였을 때, 결정성, 밀도 및 품질이 우수한 다이아몬드 입자를 합성하는 것이 가능하였다.

**Abstract:** In an argon thermal plasma CVD system, diamond of metastable state was synthesized on molybdenum substrate by chemical reaction of methane and hydrogen under atmospheric pressure. The analyses of SEM, XRD and Raman Spectra shows that the morphology of deposited particle was transformed according to surface temperature of substrate and concentration ratio of methane to hydrogen. Diamond was relatively well obtained when surface temperature of substrate was 890°C and concentration of methane ratio was 0.5 percents.

#### 1. 서 론

열플라즈마 이용한 재료 합성에 관한 연구가 최근 많이 수행되고 있다. 재료 합성에 열플라즈마가 이용되는 주된 이유는 활성화된 원자, 분자, 라디칼 등이 플라즈마 안에서 쉽게 생성되고, 화학반응 속도가 매우 빠르며, 고온에서 화학 평형의 한계를 극복하여 비평형 상태에서 고온상의 물질을 합성할 수 있기 때문이다. 특히 재료 합성 연구에 있어서 급속한 냉각

으로 고온상의 물질을 합성할 수 있다.

한편, 다이아몬드와 같이 준안정 상태에 있는 물질도 플라즈마를 이용하여 합성할 수 있다[1]. 다이아몬드는 이미 오래 전부터 초고압 고온[2]에서만 합성이 된다고 알려져 왔다. 그러나 근래에 다이아몬드가 상압 이하의 준안정 영역에서 CVD법에 의해 합성 가능한 것이 증명되어, 현재 저압기상합성에 관한 연구[3-5]가 국내외에서 활발히 진행되고 있다. 그 이유는 준안정 영역에서 합성된다는 사실외에 다이아

몬드가 보유하고 있는 우수한 특성을 이용[6]하려고 하는데 있다.

다이아몬드는 경도가 가장 높고, 내마모성이 좋아서 절삭공구에 응용이 된다. 또한 절연체이지만 열전도도가 높아서 반도체 산업에도 응용될 수 있고, 광학적으로 투명하여 가시선, 적외선, 마이크로웨이브 주파수를 투과시키는 능력이 뛰어나 다이아몬드 필름, 특수 광학렌즈 등에의 응용도 기대되고 있다.

이제까지의 CVD법에 의한 다이아몬드 합성은 감압 저온에서 행하여지고 있으며 주로 저온 플라즈마를 이용한 연구가 대부분으로서, 이는 다이아몬드를 합성하는데 적지 않은 시간이 요구되며, 따라서 경제적 측면에서 상업화하는데 문제가 되고 있다. 한편, 최근에 열평형상태에 있는 열플라즈마를 이용한 다이아몬드 합성에 관한 논문이 보고[7-9]되었으며, 이 열플라즈마를 이용한 방법은 Hot Filament CVD [10], Microwave Plasma CVD[11]등 보다 다이아몬드의 고속성장이 가능하다는 점이 큰 장점이다. 현재까지는 합성방법에 관계없이 다이아몬드 합성시에는 주로 감압하에서 행하여 증착 준비시간이 길고, 감압 반응기의 제작이 필연적으로 요구되어 경제적 면에서 문제가 되어왔다.

따라서 본 연구에서는 직류 플라즈마 제트 CVD장치를 제작하여 다이아몬드를 대기압하에서의 다이아몬드의 합성을 시도하였고, 또한 증착기판으로써 몰리브덴을 사용하여 기판표면의 온도 및 수소에 대한 메탄기체의 농도비에 따른 대기압하에서 합성된 다이아몬드의 형상 변화에 대하여 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 열플라즈마 발생 및 다이아몬드 합성장치

본 연구에 대한 전체도를 Fig. 1에 나타내었다. 열플라즈마 발생기체로서는 아르곤 기체를 사용하였으며, 음극인 텅스텐봉과 양극인 동 노즐 사이에서 아크 방전에 의해 플라즈마를 발생시켰다. 발생장치 중 양전극 부분은 플라즈마의 고열로부터 보호하기 위하여 수냉시켰다. 반응용기는 냉각을 위하여 이중관으로 제작되었으며, 반응기체는 별도의 진공펌프를 사용하지 않고 대기로 방출시켰다. 한편 다이아몬드가 증착되는 기판 또한 급냉이 필요하므로 수냉 지지대(support) 위에 장착되도록 장착되어 있다. 지지대는 다이아몬드의 반응 정도를 고려하여 움직일 수 있

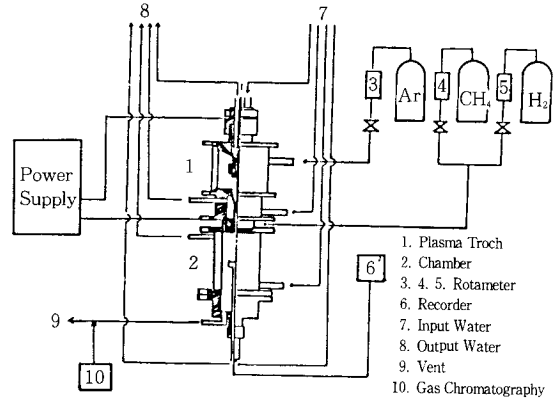
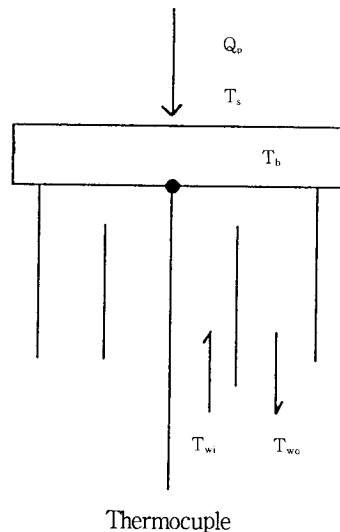


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.



$$Q_p = k \frac{A}{L} (T_s - T_b) = m \cdot C_p (T_{wo} - T_{wi})$$

- $Q_p$  : Heat from Plasma to Substrate
- $T_s$  : Temperature of Substrate Surface
- $T_b$  : Temperature of Substrate Bottom
- $T_{wi}$  : Temperature of Input Water
- $T_{wo}$  : Temperature of Output Water
- $k$  : Thermal Conductivity of Mo
- $A$  : Surface Area of Mo
- $L$  : Thickness of Mo
- $m$  : Mass Flow Rate of Water
- $C_p$  : Specific Heat of Water

Fig. 2. Temperature measurement of substrate.

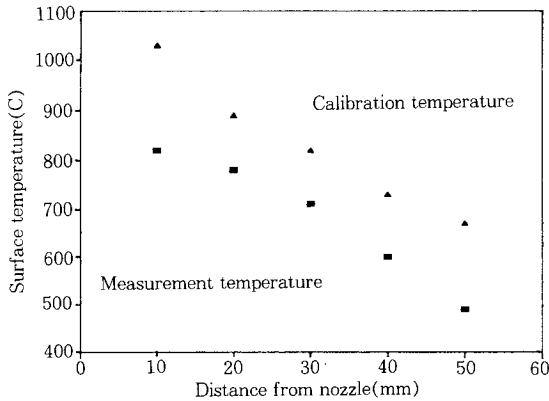


Fig. 3. The calibration of surface temperature.

도록 설계되었다. 기관의 온도측정은 Fig. 2에 나타나 있다. K-type 열전대를 사용하여 기관 중심부 밑부분의 온도를 측정 후 보정하여 기관의 표면 온도를 구하였다. 이때 정상상태 조건을 유지시키기 위하여, 온도측정은 작은 기관(지름 1cm)을 사용하였으며 기관 주위는 세라믹을 사용하여 단열시켰다. 기관표면 중심부의 온도를 측정하여 보정한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 노즐로부터 기관의 거리가 10mm일 경우 기관 중심부의 표면온도는 약 1030°C 정도로 기관과의 거리가 멀어질수록 표면온도는 급격히 감소하는 것을 알 수 있다.

## 2.2. 다이아몬드 합성 방법

반응 기체인 메탄과 수소를 혼합하여 플라즈마 발생 부분의 가까운 위치에 공급하였다. 본 실험에 사용한 조건을 Table 1에 나타내었다. 플라즈마 발생에 사용된 전력은 7.0kW이고, 아르곤 기체의 유량은 10 l/min이었다. 반응기체인 수소에 대한 메탄의 농도비는 0.5~10% 범위에서, 기관의 온도는 플라즈마 발생상부와 기관 사이의 거리변화에 따라 약 700~1100°C의 조건에서 실험을 수행하였다. 증착기관으로는 몰리브덴(지름 25mm, 두께 2mm)를 사용하였으며 표면은 SiC 연마지(#1000)를 사용하여 scratching하고, 아세톤으로 초음파 세척을 한 다음 건조하여 합성장치에 silver paste를 이용하여 장착 후 소정의 조건에 따라 합성 실험을 행하였다. 합성된 시편은 주사전자현미경(SEM)으로 morphology의 변화를 관찰하고, X선 회절법 및 Raman분광법을 이용하여 기관위에 생성된 물질들을 분석하였다.

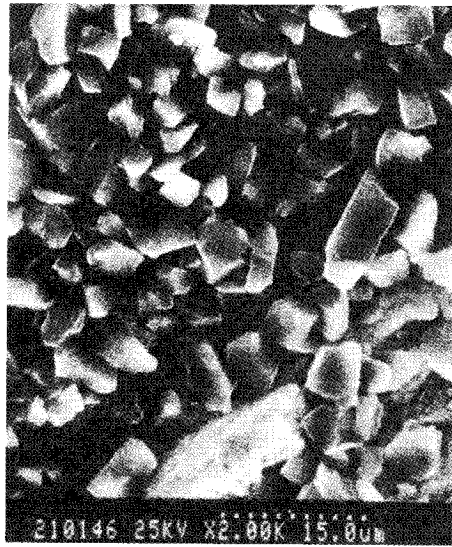
Table 1. Experimental Conditions

Power	7kW	Substrate surface Temp.	740~1030°C
Ar flow rate	10 l/min	Pressure	760 torr
CH <sub>4</sub> flow rate	0.05~0.1 l/min	Distance from nozzle	10~30mm
H <sub>2</sub> flow rate	1~10 l/min	Deposition time	30~60min
CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	0.5~10%	Substrate	Molybdenum

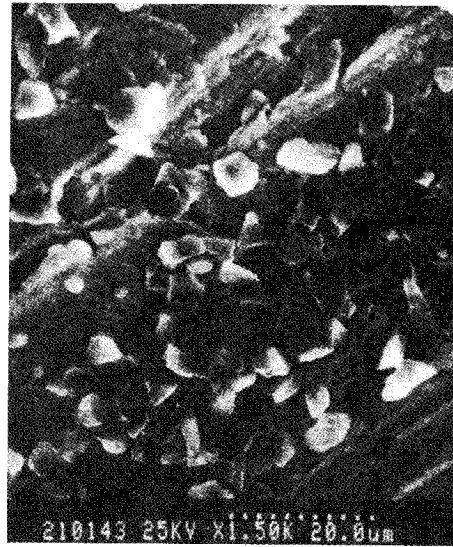
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 메탄과 수소농도비에 따른 실험결과

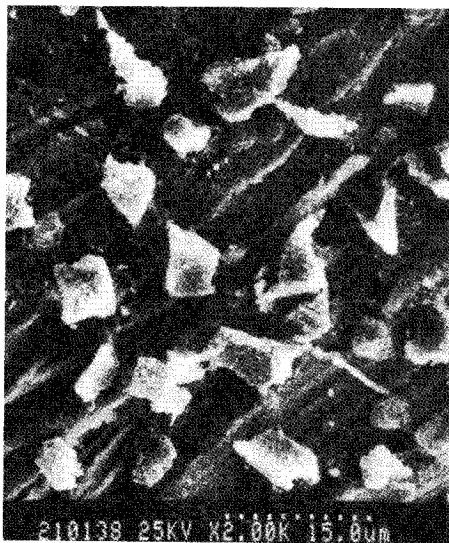
기관 표면의 온도가 890°C, 전력이 7.0kW, 증착시간이 30분인 조건하에서 수소에 대한 메탄의 농도비 변화에 따른 증착실험 결과를 Fig. 4에서 Fig. 7까지 나타내었다. Fig. 4는 수소에 대한 메탄기체 농도비의 변화에 따른 morphology의 변화를 나타내었다. 메탄기체 농도가 0.5%, 1%로 낮을 경우, 자형(각형)형태를 띤 비교적 양질의 다이아몬드 입자가 생성되고, 메탄농도가 5%인 경우, 결정 입자 표면에 결정성 다이아몬드 또는 비정질의 다이아몬드로 추정되는 미세입자가 생성되어 있는 저질의 다이아몬드 입자가 합성되어 있다. 메탄농도가 10%가 되면, 다이아몬드 고유의 결정형태가 없어지고 덩어리 형태를 나타내고 있다. 또한, 메탄기체 농도의 증가에 따라, 합성된 입자의 밀도가 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 메탄농도가 0.5%의 경우가 가장 높은 밀도를 나타내고 있다. 증착시편 표면의 X선회절(Fig. 5) 및 Raman분광분석(Fig. 6)에 의한 물질 동정 결과를 보면, 수소에 대한 메탄의 농도비가 0.5%의 경우, 증착기관 Mo위에 다이아몬드의(111)과 (220)면의 피크(Fig. 5. a)가 존재하였다. Raman분광분석 결과, 1360cm<sup>-1</sup> 부근 및 1500~1600cm<sup>-1</sup>에 존재하는 활성탄 및 비정질상 탄소는 나타나지 않고 1332.5cm<sup>-1</sup>의 다이아몬드 고유의 피크가 폭 좁게 나타나 있는 것으로부터 결정성이 양호한 다이아몬드 결정이 합성되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 메탄 농도비가 1%인 경우 다이아몬드의 (111), (220)면의 강도(Fig. 5. b)가 격감하여 피크의 형상도 폭이 넓어지고 Mo<sub>2</sub>C의 피크가 나타나 있다. Raman분석치(Fig. 6. b)를



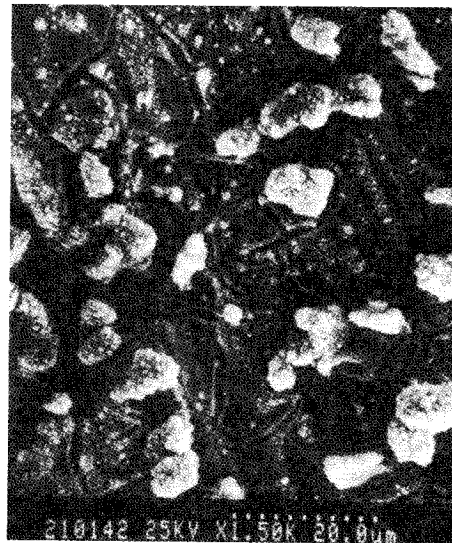
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4. The effect of methane concentrations( Surface temp : 890°C, 760 torr).

(a) 0.5% (b) 1% (c) 5% (d) 10%

보면, 다이아몬드의 고유 피크만 존재하나 0.5%의 경우에 비해 강도가 낮게 나타나있다.

한편 메탄 농도비가 5%가 되면 다이아몬드의 결정면의 피크(Fig. 5. c)의 폭이 더욱 넓어져서 비정질상 탄소가 출현하며 Raman분석치(Fig. 6. c)로부터

다이아몬드( $1332.5\text{cm}^{-1}$ )와 비정질상 탄소 혹은 흑연( $1600\text{cm}^{-1}$ )이 혼재되어 있는 것을 알 수 있다. 메탄의 농도를 10%까지 증가시키면 X선회절분석 결과(Fig. 5. d) DLC(Diamond like Carbon)형태의 피크가 존재하며, Raman분석 결과 결정성 다이아몬드는

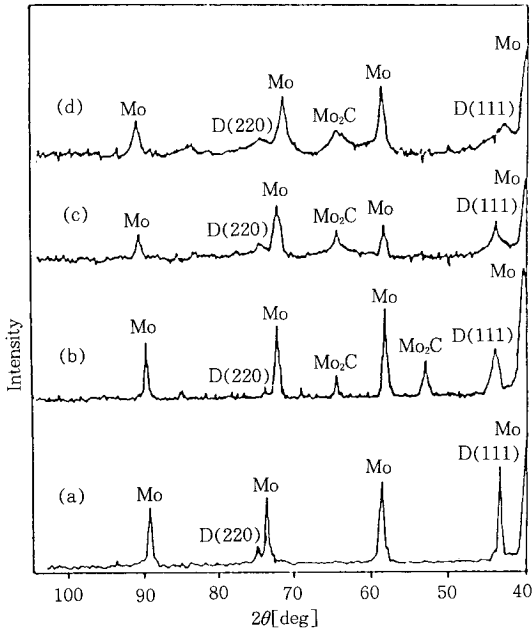


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of deposited diamond (Surface temp. : 890°C, 760 torr). a) 0.5%, b) 1%, c) 5%, d) 10%

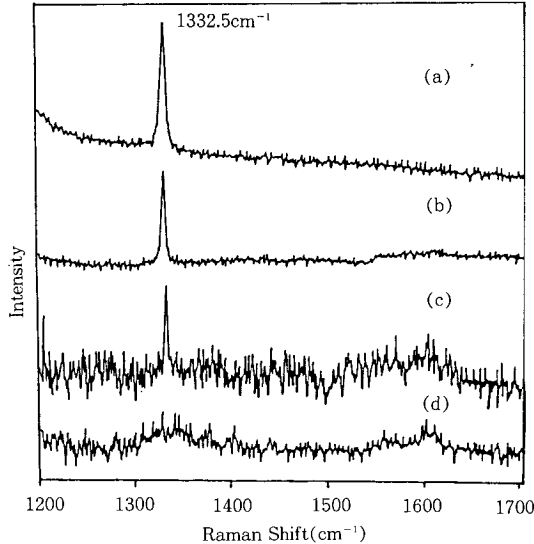


Fig. 6 Raman spectra of deposited diamond (Surface temp. : 890°C, 760 torr). a) 0.5%, b) 1%, c) 5%, d) 10%

존재하지 않고 비정질상 형태(혹은 흑연)의 넓은 피크만이 나타나 있다. 합성된 결정 입자 크기의 평균

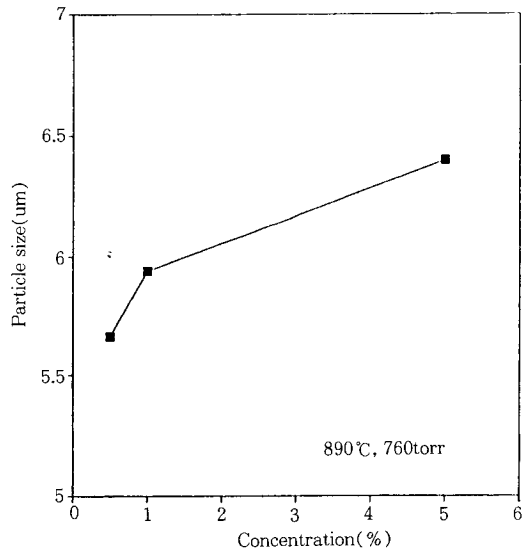


Fig. 7. The effects of methane concentrations on particle size.

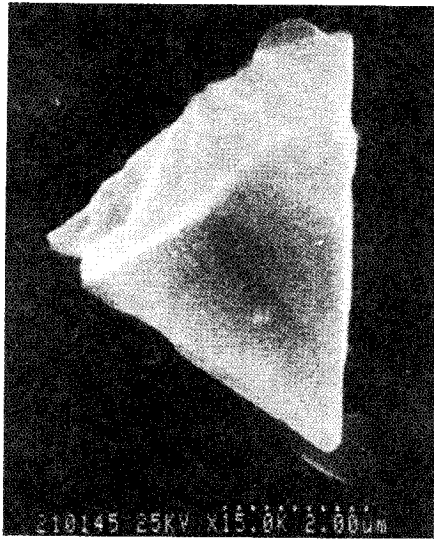
치는 Fig. 7에서 보는 바와 같이 메탄의 농도에 따라 다소 증가하나 메탄 농도비가 5% 이상이 되면 결정성 다이아몬드 외에 비정질계통의 탄소입자가 점차 증가하여 저질의 탄소입자만이 성장하게 된다.

이상, 물질 동정 및 SEM조직 관찰 결과로부터, 수소에 대한 메탄의 농도비가 증가하면 다이아몬드 합성의 모체가 되는 몰리브덴카바이드의 생성은 증가하나, 메탄의 농도비를 5% 이상으로 증가하면 다이아몬드 외에 비정질상 탄소가 혼재한 저질의 다이아몬드가 생성되며, 농도비가 10% 이상이 되면 비정질 탄소나 흑연만이 나타나게 된다.

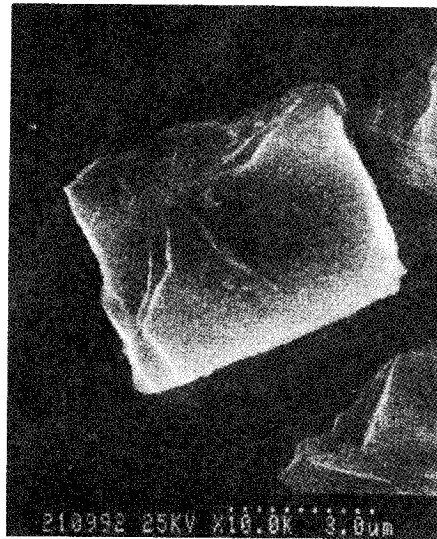
비교적 양질의 다이아몬드는 메탄의 농도비가 1% 이하에서 얻을 수 있고, 특히 농도비가 0.5%의 경우가 가장 결정성((111), (220))이 양호하며, 결정성 다이아몬드의 밀도도 가장 높았다.

### 3.2. 기관의 온도에 따른 증착실험결과

수소에 대한 메탄 농도가 0.5%, 전력이 7.0kW, 증착 시간이 30분인 조건하에서 기관 온도 변화에 따른 증착 실험 결과를 Fig. 8에서 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 8은 기관 온도의 변화에 따른 증착 입자의 morphology 변화를 SEM으로 관찰한 결과이다. 기관 표면 온도가 730~890°C(a, b, c)의 경우, 자형을 띤 다이아몬드 입자가 생성된다. 기관표면 온도가 1030°C



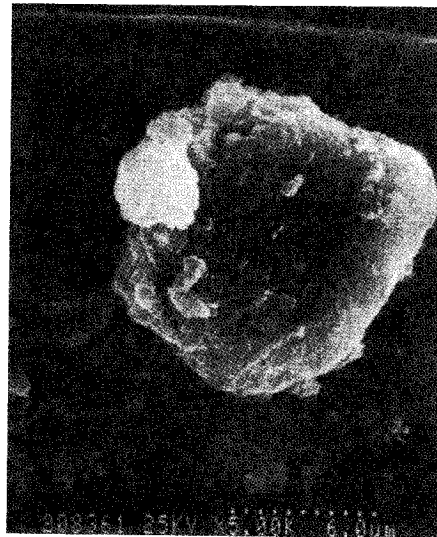
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 8. The effect of the substrate surface temperature( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ : 0.5%, 760 torr).

(a) 730°C (b) 820°C (c) 890°C (d) 1030°C

가 되면, 890°C에서 5% 이상의 메탄기체를 사용한 경우와 마찬가지로 단결정 입자의 형상은 구상에 가까워지며, 단결정 입자 표면에 미세한 입자의 밀도가 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 9 및 10의 물질 동정 결과를 보면, 기판표면의 온도가 820°C(a), 890

°C(b)의 경우, 기판 재질인 Mo외에 다이아몬드의 (111)과 (220)면의 피크만이 존재하며, Raman분석치(Fig. 10. a, b)로부터, 결정성 다이아몬드만이 생성되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 기판표면 온도가 820°C보다 890°C의 경우가 강도가 높게 나타나 있으

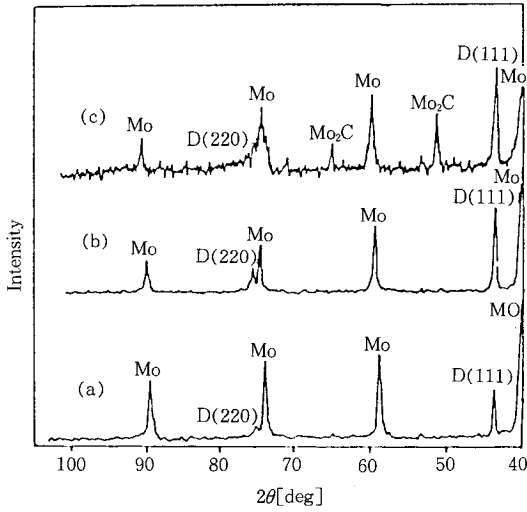


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of deposited diamond(CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>: 0.5%, 760 torr). a) 820°C, b) 890°C, c) 1030°C

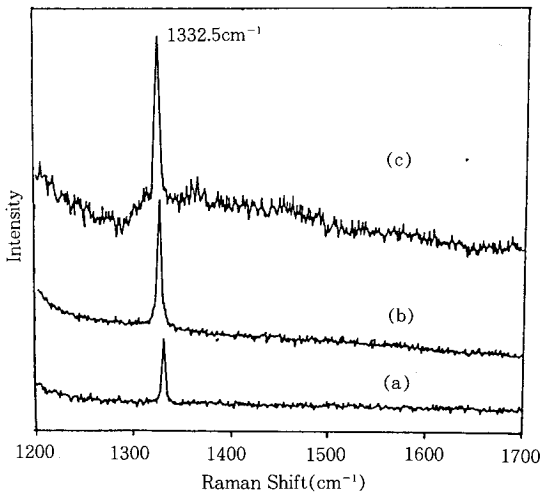


Fig. 10. Raman spectra of deposited diamond(CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>: 0.5%, 760 torr). a) 820°C, b) 890°C, c) 1030°C

며, Fig. 11에서 보는 바와 같이, 기판표면 온도가 상승함에 따라 증착 입자는 커지게 된다. 기판표면 온도가 1030°C가 되면(Fig. 9, 10. c), 다이아몬드의 피크치는 높아지지만, 폭이 넓어지며 Raman shift 1300~1600cm<sup>-1</sup>에 걸쳐 넓은 피크가 존재하게 되어

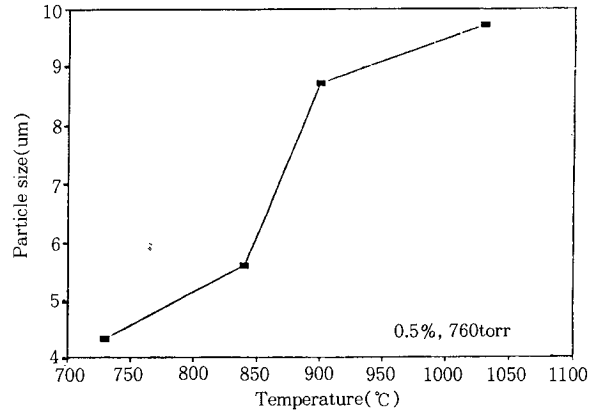


Fig. 11. The effects of substrate surface temperature on particle size.

비정질화 되어가는 것을 알 수 있다. 이상의 결과로부터, 기판표면 온도가 890°C까지는(111), (220)의 결정면을 갖는 비교적 양질의 결정성 다이아몬드의 밀도와 성장속도가 증가하게 되며, 기판표면 온도가 1030°C에서는 다이아몬드에 비정질상 탄소 입자나 흑연이 혼재하게 된다.

#### 4. 결 론

1. 7kW급 아르곤 열플라즈마 CVD장치를 제작하여, 수소와 메탄기체를 이용하여 몰리브덴 기판에 증착실험을 한 결과, 대기압에서도 다이아몬드의 합성이 가능하다는 것을 확인하였다.
2. 기판표면의 온도를 890°C로 할 때, 수소에 대한 메탄의 농도비가 5% 이상의 경우는 비정질상 탄소가 급격히 증가하며, 비교적 양질의 다이아몬드는 메탄 농도비가 1% 이하, 특히 0.5% 경우에 얻을 수 있었다.
3. 메탄 농도비를 0.5%로 할 때, 기판표면온도가 1030°C의 경우 다이아몬드외에 비정질상 탄소가 혼재하게 되며 기판표면 온도가 890°C까지는 비교적 양질의 다이아몬드만이 생성되었다.
4. 본 연구 결과 890°C 기판의 표면온도에서 수소에 대한 메탄 농도비를 0.5%로 할 때 결정성, 밀도 및 품질이 우수한 다이아몬드 입자를 합성하는 것이 가능하였다.

## 감 사

본 연구는 인하대학교 92년도 연구비 지원에 의해서 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

## 참고문헌

1. J. C. Angus, Proc 1st International symp. on Diamond and Dimonad Like Films, 1, LosAngeles, CA(1989).
2. F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, and R. H. Wentorf, *Nature*, **176**, 51(1955).
3. W. A. Yarbrough and R. Messier, *Science*, **247**, 688(1990).
4. K. E. Spear, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 171(1989).
5. 松本 精一郎, 表面, **24**, 238(1986).
6. N. Fujimori and A. Hara, Proc 1st International symp. on Diamond and Dimonad Like Films, 14, LosAngeles, CA(1989).
7. N. Ohtake and M. Yoshikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 717(1990).
8. Z. P. Lu, L. Stachowicz, P. Kong, J. Heberlein, E. Pfender, and *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **11**, 387(1991).
9. Z. P. Lu, J. Heberlein, and E. Pfender, Proc. of 10th International symp. on Plasma Chemistry, 3.1-6, Bochum, Aug(1991).
10. Y. Hirose and Y. Terasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, L519(1986).
11. M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, and N. Setaka, *J. Crystal Growth*, **62**, 642(1983).