

고온고압에서의 탄소 평형 ; 다이아몬드를 중심으로

임 도 현 · 신 태 중

1. 다이아몬드의 일반적 성질

1.1 다이아몬드의 분류

1.1.1 Ia형 다이아몬드

대부분의 천연 다이아몬드가 이에 속하며 질소 원자가 치환형으로서 약 0.2% 까지 함유하고 있다. 질소는 작은 Aggregate 로서 존재하고 있다.

1.1.2 Ib형 다이아몬드

천연적으로 상당히 희귀하지만 합성 다이아몬드의 경우 거의 대부분이 여기 속한다. Ib형의 다이아몬드에서 질소 원자는 약 500 ppm 정도가 독립적으로 치환형으로 존재한다.

1.1.3 IIa형 다이아몬드

적외선이나 자외선 흡수선이 거의 나타나지 않을 정도로 질소를 함유하지 않으며 천연적으로 상당히 희귀하다.

1.1.4 IIb형 다이아몬드

질소 원자는 거의 없으며 대신 붕소 원자가 함유되어 있어서 P형 반도체의 성질을 가지고 있다.

분 류	I			II		
	Ia	Ib	IIa	IIb		
천연 다이아몬드의 생산량 비율	98%	0.1%	1~2%			
불순물 (ppm)	N	2×10^3 박판상으로 석출	$10^2 \sim 10^3$ 분산	$1 \sim 10^2$ 분산	~1	
	기 타		용매금속 $10^3 \sim 10^5$		B	100
색	무색 ~ 황색	녹색 ~ 갈색	황색	무색	청색	
전기저항 (Ωcm)	$10^4 \sim 10^{16}$	$10^4 \sim 10^{16}$	10^{16}	10^{16}	$10 \sim 10^4$	
열전도도 ($\text{w/cm}^\circ\text{C}$)	9	9	20	20		
비 고		합성저립	인조합성 단결정	인조합성 단결정	인조합성 단결정	

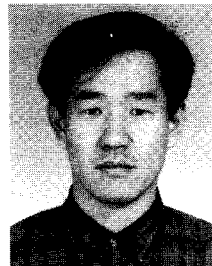
1.2 다이아몬드의 특성

1.2.1 결정구조

Space Group	Cubic Fd3m- O_h^7
Lattice Constant	3.567 Å
최인접원자간 거리	1.545 Å
단위격자당 원자수	8
밀도	3.515 g/cc

1.2.2 흑연화

다이아몬드를 고온으로 가열할 경우 그 분위기에 따라서 현격한 차이를 보여주고 있다. 산소나 다른 활동성이 강한 물질이 있는 경우 900 K 이상에서는 다이아몬드 표면에 검은색의 coating이 입혀진다. 진정한 흑연화는 의



임도현

1990 서울대학교 금속공학과
1992 서울대학교 금속공학과(석사)
1993~ 일진다이아몬드(주) 일진산업
현재 기술연구소



신태중

1976 서울대학교 금속공학과
1978~ 현대중공업
1979
1980~ 서울대학교 대학원 금속공학과
1984 (박사)
1984~ 일진다이아몬드(주) 일진산업
현재 기술연구소

Equilibrium of the Carbon in Ultra-High Pressure and High Temperature

일진산업기술연구소(Lim Do-Hyun and Shin Taek-Jung, ILJIN Diamond Co., Ltd., ILJIN Industrial and Technological Laboratory, 614-2, Oryu-Ri, Daeso-Myun, Eumsung-Gun, Chungcheongbuk-Do, 369-820, Korea)

부의 물질에 의하지 않고 다이아몬드가 흑연으로 변화하는 것을 뜻하기 때문에 이러한 것은 진정한 의미에서의 흑연화는 아니다. 만일 다이아몬드를 비활성 분위기에서 가열한다면 1800 K 이상에서 흑연화가 진행되기 시작하며 2400 K까지 흑연화 속도는 급속도로 빨라진다. 흑연화 과정은 다이아몬드의 결정 표면으로부터 탄소 원자의 결합을 하나씩 끊어내어 새로운 결합을 만드는 과정으로서 이루어진다.

1.2.3 화학적 비활성

다이아몬드는 화학적으로 극히 안정한 물질이며 거의 모든 산이나 알칼리화도 반응하지 않는다. 질화나트륨의 경우 1300 K의 온도에서 다이아몬드와 반응하며 산소의 경우 900 K에서 다이아몬드를 산화시킬 수 있다. 금속 중에서는 W, Ta, Ti, Zr 등이 탄화물을 형성할 수 있으며, Fe, Co, Mn, Ni, Cr 및 백금족 원소들이 다이아몬드와 고용체를 형성할 수 있다.

1.2.4 경도 (Knoop Scale)

다이아몬드의 경도는 현재까지 알려진 물질 중에서 가장 높은 것으로써 일반적인 세라믹보다 약 4-5배 정도된다. 다이아몬드의 경우에도 결정의 특성에 따라서 일정한 경도값을 가지는 것은 아니며 또한 한 결정내에서도 결정 성장면에 따라서 다른 경도값을 가진다. (111)면이 (100)면보다 더 높은 경도값을 보여준다.

1.2.5 열적 특성

다이아몬드의 열전도도는 구리의 다섯배 정도로서 90-1200 K의 범위에서는 가장 우수한 값을 보여주고 있으며 heat sink, thermal spreader 등으로 사용된다. 치환형으로 들어 있는 질소 원자가 열전도도를 감소시키기 때문에 질소의 양이 많은 Type Ia의 경우가 Type IIb보다 더 낮은 열전도도를 보여준다. 또한 비열도 고체물질 중에서는 가장 낮은 값을 가지고 있다. 이러한 높은 열전도도와 낮은 비열로 인해서 가장 높은 thermal diffusivity를 보여준다. 열팽창계수에 있어서는 일반적인 다이아몬드 결정구조를 가지고 있는 물질들에서 나타나는 바와 같이 아주 낮은 값을 가지고 있다.

2. 다이아몬드의 합성이론

2.1 다이아몬드의 상변태

고온고압을 이용한 다이아몬드 합성의 기본원리는 열역학적으로 다이아몬드가 안정한 조건에서 탄소로부터 다이아몬드로 상변태를 유도하는 것이다. 일반적으로 육방정 구조를 가지고 있는 탄소 원자를 입방정 형태를 가지는 다이아몬드로 상변태를 일으키는 것이다. 이 두 물질의 결정구조는 **그림 1**에서 보는 바와 같다. 합성 방법에는 순수한 탄소를 직접 변환시키는 직접합성법과 금속

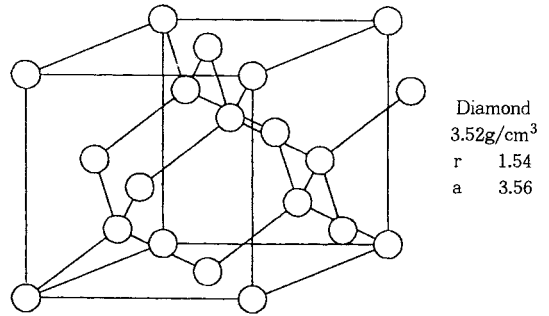
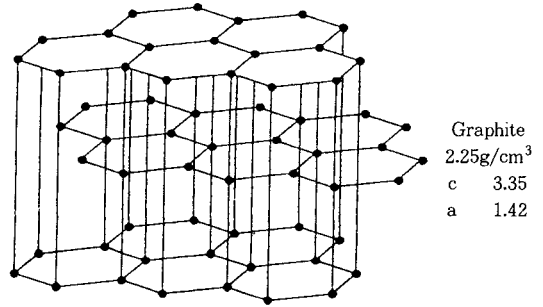


그림 1. 흑연과 다이아몬드의 결정구조.

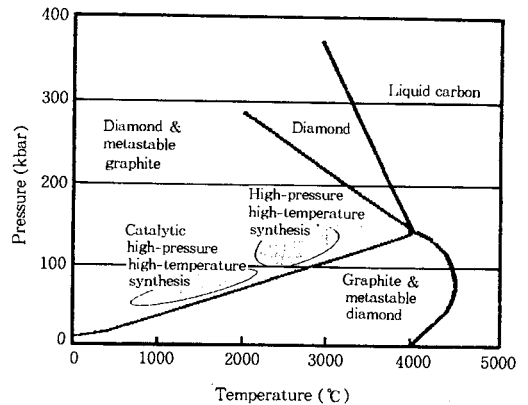


그림 2. 탄소의 평형상태도.

촉매를 사용하는 간접합성법이 있다. **그림 2**는 탄소의 상태도이다. 직접합성법으로 다이아몬드를 합성하려면 약 10 GPa, 2000 °C 이상의 온도와 압력이 필요하고 간접합성법에 의한 다이아몬드 합성에는 대략 4.5 GPa, 1200 °C 이상의 압력과 온도가 필요하므로 대부분의 다이아몬드는 금속촉매를 사용하는 간접합성법으로 만들어진다. 간접합성법에서 금속촉매로는 철족원소(Fe, Ni, Co 등)의 단체 혹은 합금이 사용되며 그 외에도 Mn과 같은 천이금속의 단체 혹은 합금이 사용된다.

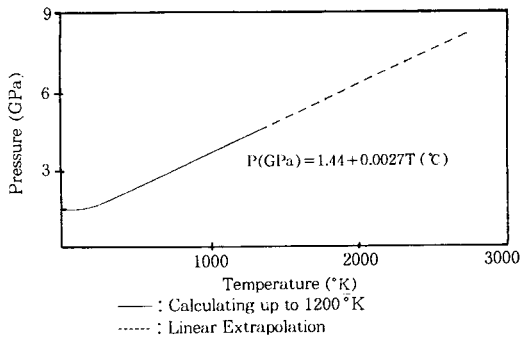


그림 3. 탄소와 다이아몬드의 상 평형도.

2.1.1 직접합성법

직접합성법은 촉매금속을 사용하지 않고 탄소 혹은 탄소화합물을 이용하여 다이아몬드를 합성시키는 방법이다. 직접합성에 대한 탄소-다이아몬드의 상평형도는 그림 3과 같다. 1938년에 흑연과 다이아몬드의 열팽창계수, 압축성 등의 자료를 토대로 1200 K까지의 흑연-다이아몬드 평형선이 계산되었다. 그 이후로 다이아몬드-흑연 평형에 대한 연구가 계속되었으며 보다 높은 온도에서의 평형선이 계산되었다. 그림 3에서 보듯이 흑연 안정역과 다이아몬드 안정역을 구분짓는 직선이 Berman-Simon 선이다. 이러한 직접합성법에서는 촉매금속을 사용하지 않기 때문에 상당한 고온고압이 요구되지만 상대적으로 불순물이 적은 순수한 입자를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 직접합성법에서 요구하는 고온고압을 얻는 방법으로 주로 이용되고 있는 것은 폭발에 의한 충격파를 이용하는 방법이다. 폭발에 의해 합성하기 때문에 그 반응시간이 상당히 짧기 때문에 핵생장은 거의 이루어지지 않아서 상당히 작은 마이크론급의 분말만을 합성시킬 수 있다. 또한 그 형상 역시 상당히 불규칙한 모양을 가지고 있다.

2.1.2 간접합성법

간접합성법은 금속촉매를 사용하여 합성온도 및 합성압력을 낮추어서 다이아몬드를 합성시키는 방법이다. 흔히 금속촉매와 흑연을 교대로 적층한 시편 또는 촉매분말 및 흑연분말을 혼합 성형한 것을 시료로 사용한다. 이 때 사용되는 금속촉매로서는 고온고압에서 흑연을 충분히 고용할 수 있으며 과포화 상태에서 흑연을 다이아몬드로 석출시킬 수 있는 원소이어야 한다. 그러한 물질로서는 철족원소의 금속성분들과 그 합금원소들이 알려져 있다. 각 원소에 대한 탄소-다이아몬드 상평형도는 그림 4와 같다. 여기에서 보듯이 평형선의 아랫 부분은 기본적으로 직접합성법에서의 마찬가지로 탄소-다이아몬드 상평형선이 유지되지만 왼쪽 경계선은 촉매금속의 녹는점으로 설정이 되어 있다.

2.2 핵 생성이론

다이아몬드 핵생성 기구에 관한 연구는 매우 미미한 실정이다. 그러나 핵생성 기구로서 ① 용매 금속 중에 존재

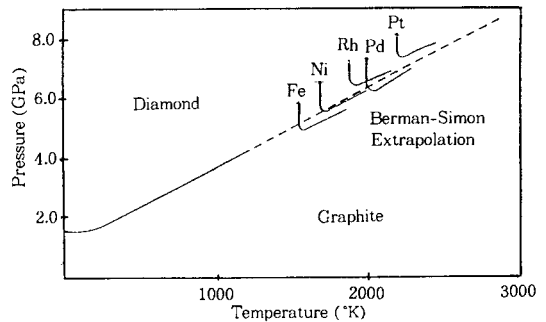


그림 4. 촉매금속을 사용할 경우의 다이아몬드-탄소 평형선.

하는 colloid size의 흑연 결정자가 다이아몬드의 핵이 되는 설, ② 용매 금속이 흑연층 사이로 확산한 복합체를 경유하여 sp³ 혼성궤도가 형성되는 설, ③ Ni₃C 등의 탄소화물의 생성 분해과정을 경유해 생긴다는 설 등이 있다. 다이아몬드 핵생성 기구에 대한 여러 가설들은 실험적으로 확인되고 있지 않을 뿐만 아니라 다이아몬드 핵이 성장하다가 새로운 핵이 형성되는 다이아몬드 합성거동을 설명할 수 없는 문제점이 있다.

2.3 결정 성장이론

핵 생성이론과는 달리 성장이론은 비교적 잘 알려져 있으며, 막 성장법 및 온도차 구배법으로 대별되고 있다.

2.3.1 막 성장법

고압 다이아몬드의 합성과정은 열역학적으로 다이아몬드가 안정한 조건을 형성시킴으로서 촉매금속에 흑연이 용해되었다가 다이아몬드로 석출하는 과정이다. 합성 초기에 다이아몬드가 안정한 조건이 형성되면 촉매금속이 흑연과 공용온도에서 공용조성을 갖는 액상을 이룬다. 이때 용해된 흑연쪽으로 금속촉매가 이동하면서 뒤쪽에 다이아몬드를 남기는 막이동 현상이 나타난다. 형성된 다이아몬드 주위에는 금속막이 둘러싸이게 되고 이 막을 통해서 흑연이 용해되었다가 다이아몬드로 석출하면서 다이아몬드가 성장한다. 막이동 기구로는 흑연과 다이아몬드 간의 화학퍼텐셜의 차이로 인하여 용매금속내의 용해도가 달라지고, 이 용해도 차에 의한 흑연의 용해 및 다이아몬드의 석출과정으로 설명되고 있다. Strong과 Hanneman은 고압 하에서 Ni-C의 상태도(그림 5)를 구했으며, 흑연과 다이아몬드의 Ni용매에 대한 용해도차가 54 kbar에서 0.3 at% 탄소임을 실험적으로 밝혔다.

2.3.2 온도차 구배법

막 성장법에서 필요한 자유에너지의 차이를 일으키는 방법으로서 가장 널리 사용되는 방법이 온도차를 이용하는 방법이다. 즉, 다이아몬드 생성 성장부와 합성원료부 사이에 온도 차이를 줌으로써 그 온도에 따른 용용금속에 대한 용해도 차이를 이용하는 방법이다.

온도차 구배법을 이용한 전형적인 시료구성은 그림 6과 같다. 그림 6에서 보는 바와 같이 캡슐 하단부에 중앙

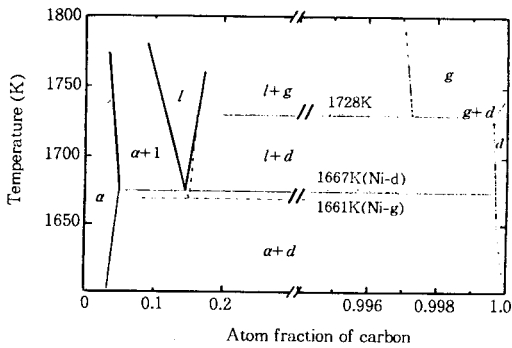


그림 5. Ni-C 평형상태도.

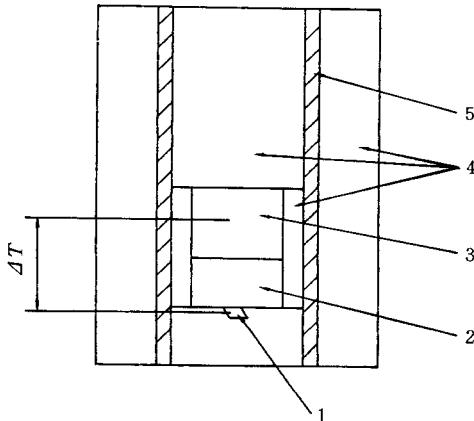


그림 6. 온도차 구배법에서의 전형적인 시료구성 (1) 씨앗 다이아몬드, (2) 촉매금속, (3) 흑연원료, (4) 절연체, (5) 흑연발열체.

부에서 차례대로 다이아몬드 원료, 금속촉매, 다이아몬드 종자결정을 배치함으로써 원료쪽을 고온으로 하며 결정 성장부위를 저온으로 유지한다. 따라서 고온부에서 탄소를 금속촉매에 포화시키면 그 포화농도는 종자결정부위에서의 저온에서는 과포화가 되기 때문에 탄소원이 석출하게 되는데 이 때 석출조건을 다이아몬드 안정영역으로 유지해줌으로써 다이아몬드를 종자결정에 성장시킬 수 있는 것이다. 이러한 방법에서 가장 중요한 것은 성장온도 및 온도 차이를 정확하게 유지시켜 줌으로써 안정적으로 결정이 성장하도록 하는 것이다. 그렇게 함으로써 결정이 재흑연화되는 것을 방지할 수 있으며 불순물의 함입을 최소화 할 수 있다.

2.4 고온고압 발생장치

다이아몬드 합성은 초고압 하에서 이루어지기 때문에 이러한 초고압을 발생시키고 유지할 수 있는 장치의 개발이 필수적이다. 이러한 고압 발생장치로는 피스톤-실린더형, 평면엔빌형, 사면체형, 육면체형, 거들형, 벨트형 등 여러가지가 고안되어 있으며 그 각각의 형태는 그림 7에서 보는 바와 같다. 브리지만형은 100 kb 정도의 압력을 얻을 수 있으나 온도나 시료공간의 제약이 크며, 사면체형

이나, 육면체형의 경우에는 최고 발생 압력이나 온도면에서는 유리하나 제작비용이 높고 시료공간 역시 협소하다.

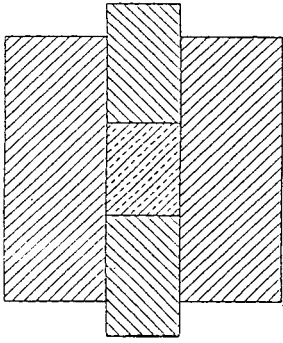
이에 반해 가장 반응영역의 용적이 넓고 안정적인 고압 발생을 해주는 벨트형이 가장 널리 이용되고 있다.

3. 다이아몬드 합성원료

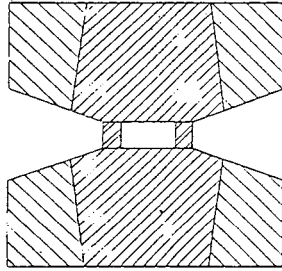
3.1 탄소원료

다이아몬드 합성에는 일반적으로 결정화가 상당히 진행된 흑연이 탄소원으로 이용된다. 반면에 비정질 탄소를 사용할 때는 다이아몬드가 합성되지 않거나 흑연보다 낮은 변환률을 보인다. 다이아몬드가 합성될 경우에는 비정질 탄소가 재결정화 흑연으로 변태한 후에 다이아몬드가 생성되기 시작하는 것으로 보고되고 있다. 다이아몬드 합성에 사용되는 촉매는 다이아몬드가 열역학적으로 안정한 조건에서 탄소를 다이아몬드로 변태시킬 뿐만 아니라 비정질 탄소를 재결정화 흑연으로 성장시키는 촉매역할을 하기 때문이다. 비정질 탄소는 금속촉매에 흑연보다 더 큰 용해도를 갖기 때문에 다이아몬드 합성에 유리할 것으로 추정된다. 그러나 비정질 탄소는 직접 다이아몬드로 석출되지 않고 재결정화 흑연으로 변태한 후에 다이아몬드가 석출되기 시작한다. 이로부터 흑연의 구조가 다이아몬드 합성에 필요한 조건임을 추론할 수 있다. 즉 흑연 또는 흑연으로부터 유도되는 유도체가 다이아몬드 핵형성자리를 제공할 가능성이 있다.

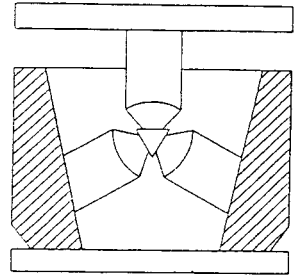
탄소는 그 자체로 sp³, sp² 및 sp 결합이 가능한 물질로 그 결과 매우 다양한 구조를 가지게 된다. 비정질 탄소는 나무나 석탄 혹은 합성된 폴리머로부터 얻어지는데 그 원재료의 구조에 민감하게 영향을 받는다. 상압에서 안정한 구조는 sp² 결합으로 이루어진 흑연구조이지만 원재료 내의 탄소간 결합이 sp³ 결합이 많은 경우에는 3차원적인 결합이 가능하다. sp³ 결합을 다량 함유하는 탄소는 2차원적인 구조를 갖는 흑연으로의 변태가 어려운 비정질 탄소가 된다. 주로 sp²로 구성되어 열처리에 의해 흑연화가 쉬운 탄소를 graphitizable carbon 혹은 soft carbon이라 하며, sp³를 다량 함유하여 열처리에 의해 흑연화가 잘 되지 않는 탄소를 non-graphitizable carbon 혹은 hard carbon이라 한다. 주로 sp²로 구성된 비정질 탄소와 sp³를 다량 함유하는 비정질 탄소는 안정한 흑연에 비하여 상대적으로 불안정한 에너지 상태에 있지만 화학적인 내부결합 성질이 다르므로 비정질 탄소와 흑연을 단순히 구조적인 차이만으로 특성화하는 것은 적절하지 못한 것으로 생각된다. 원료탄소의 결정화도(구조)에 따른 다이아몬드 합성거동의 차이를 조사하기 위해서는 화학적 결합성질이 유사하고 결정화도가 다른 탄소를 사용하여야 할 것으로 판단된다. 원료탄소의 내부결



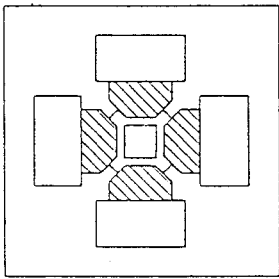
(a) 피스톤-실린더형



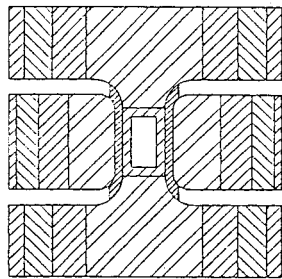
(b) 평면엔빌형



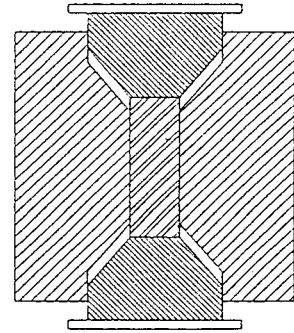
(c) 사면체형



(d) 육면체형



(e) 벨트형



(f) 거들형

그림 7. 다이아몬드 합성장치.

합성질이 다이아몬드 합성에 미치는 영향이 잘 알려져 있지 않기 때문이다.

내부결합 성질이 유사한 비정질 탄소와 흑연을 사용하여 다이아몬드를 합성할 때 금속촉매에 용해된 탄소는 같은 상태에 있으며 용해도만이 다르다고 볼 수 있다. 비정질 탄소가 탄소원일 때 금속촉매에 대한 탄소의 용해도가 더 높으므로 균일 핵생성을 하거나 불순물 혹은 금속촉매와의 탄화물이 다이아몬드의 핵형성 자리를 제공한다면 다이아몬드의 핵형성이 흑연을 사용했을 때보다 더 쉬울 것으로 생각된다. 그럼에도 흑연으로 재결정화한 후에 다이아몬드가 형성되는 것은 흑연이 없는 다이아몬드 핵이 형성되지 않기 때문인 것으로 판단된다.

3.2 촉매금속 원료

다이아몬드를 합성하는데 있어서 실질적으로 중요한 요소 중의 하나는 촉매금속이라고 할 수 있다. 다이아몬드 합성반응에 참여하기는 하지만 반응 전후에 동일한 상태로 남아있기 때문에 촉매금속이라고 하지만 반대로 합성이론에서 언급한 바와 같이 흑연을 과포화 상태로 용해하고 있다는 것이 합성에서 상당히 중요한 의미를 갖고 있기 때문에 이로 인해 용매금속이라고 부르기도 한다. 이러한 촉매금속의 종류에 대해서는 사실상 거의 연구가

끝난 상태라고 해도 과언은 아니다. 다이아몬드 합성에 요구되는 금속은 전이금속원소가 사용될 수 있으며, 그 중에서도 특히 니켈, 코발트, 철이 사용되며 망간, 크롬, 구리, 아연, 카드뮴 등의 원소들도 촉매로서 사용될 수 있다. 또한 이러한 금속들은 단일 물질로서 뿐만 아니라 여러가지 원소의 혼합물 또는 합금원소들 역시 촉매금속으로서 작용을 할 수 있다. 그림 4에서 보는 바와 같이 이러한 원소들 각각의 경우에 있어서 다이아몬드를 안정적으로 합성할 수 있는 구역은 모두가 다른 것으로 발표되어 있다. 물론 합금이나 혼합물을 사용할 경우에도 그 합성영역은 달라지는 것으로 알려져 있다.

다이아몬드 합성에 촉매금속이 이용될 경우, 그 합성온도의 최저점은 일반적으로 촉매금속의 녹는점인 것으로 알려져 있다. 즉 적어도 촉매금속이 용융된 상태에 있어야만이 활동도가 높아져서 다이아몬드의 합성에 기여할 수 있기 때문이다. 따라서 촉매금속을 사용할 경우 합성의 하한점은 촉매금속의 녹는점이며, 그러므로 촉매금속을 단체로 사용하는 경우보다 혼합물이나 합금을 사용하는 경우가 합성온도가 더 낮게 된다. 하지만 각각의 경우에 있어서 다이아몬드 합성양태의 차이점에 관해서는 연구되어 있는 바가 없다.

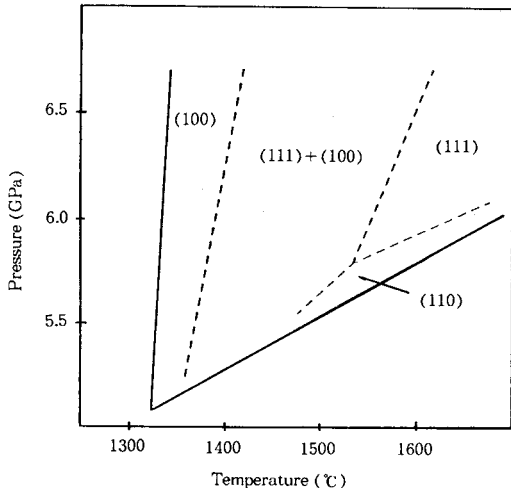


그림 8. 온도에 따른 다이아몬드 결정형태의 변화.

촉매금속 원료를 사용하는 방법으로는 분말을 사용하거나 디스크 형태로 사용할 수 있는데 분말을 사용하는 경우가 용이하지만 취급에 있어서 오염될 가능성이 높다는 단점이 있다. 디스크의 경우에는 원하는 조성을 만들기가 어렵다는 단점이 있다. 이 경우 물론 탄소원료 역시 같은 형태로 사용하여야 하는데 마찬가지로 디스크 형태보다는 분말의 형태를 사용하는 것이 훨씬 더 용이하다.

4. 합성온도에 따른 결정형태의 변화

천연 다이아몬드와는 달리 합성 다이아몬드는 특정한 형상구조를 가지고 있다. (100)면과 (111)면이 주로 발달하게 되는데, 어느 면이 더 빠르게 성장하는가는 대

체적으로 합성온도에 의해서 결정지워진다. 그림 8에서 보듯이 주로 저온에서 성장한 결정의 경우에는 (111)면이 (100)면보다 빠르게 성장하기 때문에 주로 (100)면이 발달하게 되어 정육면체의 결정형태를 가지게 되고, 고온에서 성장한 결정의 경우에는 그 반대의 현상이 일어나기 때문에 주로 (111)면이 발달하게 되어 정팔면체의 결정형태를 가지게 된다. 그 중간의 온도에서는 두 면이 고르게 발달하여 cuboctahedral 형태를 가지게 된다. 이외에도 (110)면이나 (113)면이 발달하게 되는 경우가 있는데 이는 촉매금속이 달라지게 되거나 또는 결정성장 조건이 아주 엄격하게 통제되는 경우에 발생될 수 있다. 하지만 이러한 면들이 어떤 경우에 생성하여 발달하게 되는지는 아직 명확히 규명되어 있지는 않다.

5. 인조다이아몬드의 응용

	용도	적용 분야
다이아몬드 저립	석재용 Saw, Cutter	유리 및 세라믹 가공, 연마, 연삭, 석재 산업용,
	산업용 Grinding Wheel	콘크리트 아스팔트 절단
	Drill bits	및 천공
다이아몬드 단결정	Heat Sink	전자산업, 공구산업, 석유 시추용, 보석 산업
	다이스, 고압용 엔빌	
	공구용, 보석용	
PCD (Poly Crystalline Compact Diamond)	비철금속 절삭 공구용	자동차 산업
	Cutting tool	
CVD Diamond (기상 합성법)	Active Electronic Device	공구산업
	Diode, Bipolar Transistor	
	Capacitor, Heat Sink	전자산업
	Electrical Insulator	
	Medical Implant	광학산업
	Magnetic Disk	
	X-Ray Window	항공우주산업
	스피커 진동판	