

제 3장 신소재 - CVD 다이아몬드

울산대학교 첨단소재공학부(금속전공) 박순 교수님

1. 다이아몬드의 성질과 분류

흔히 다이아몬드라고 하면 보석의 왕으로서 먼저 생각을 하지만, 사실 다이아몬드는 다방면에서 뛰어난 성질을 지닌 물질이다. 다이아몬드가 지구상에서 존재하는 물질 중 가장 단단하다는 것은 잘 알려져 있지만 그밖에도 모든 물질 중 열을 가장 잘 통과시키고 -열전도도가 구리의 5배나 된다- 적외선에서 자외선에 이르는 넓은 파장영역에 걸쳐 빛을 투과시키며, 산 등에 잘 녹지 않는 화학적으로도 매우 안정한 성질을 갖고 있다. 또한 보석으로서의 매혹적인 광채는 다이아몬드가 빛을 분산시키는 능력이 다른 보석보다 훨씬 크기 때문이다.

이러한 다이아몬드는 흑연처럼 탄소원자로 구성되어 있다. 탄소가 아래 그림의 (b)처럼 입방정의 형태로 구성되어 있으면 다이아몬드가 되고, (a)처럼 육방정으로 구성되어 있다면 흑연이 된다. 따라서 흑연을 가지고서 다이아몬드를 만들려고 하는 노력은 옛날부터 있어 왔다.

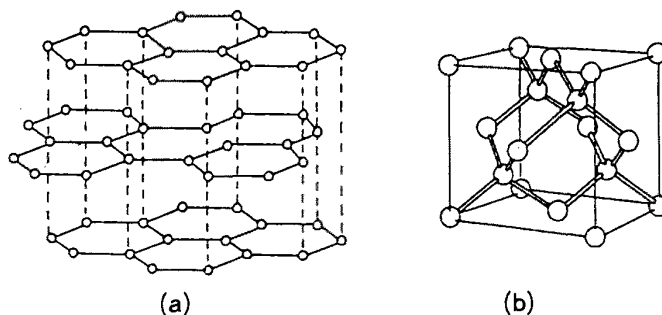


그림 3-1. 흑연(a)과 다이아몬드(b)의 결정 구조

한편, 다이아몬드는 내부에 불순물로 존재하는 질소의 유무에 따라 I형과 II형으로 분류된다. 질소가 소량 들어있는 경우를 I형, 실질적으로 질소가 거의 없는 경우를 II형 다이아몬드라고 한다. 각각은 다시 다이아몬드의 광학적, 자기적 성질에 따라 a, b 형으로 소분류 된다.

Ia 형: 0.1% 정도의 질소를 함유하고 비자성체이다. 대부분의 천연 다이아몬드가 이 그룹에 속한다.

Ib 형: 0.2%까지의 질소를 함유하고 약한 자성을 띤다. 고온고압법으로 만들어지는 대부분의 합성 다이아몬드가 이 형에 속한다.

IIa 형: 질소함유량이 1 ppm 이하로 거의 순수한 다이아몬드이다. 천연산에서는 매

우 드물고 부도체이며, I형보다 뛰어난 광학적, 열적 성질을 가지고 있다.

IIIb 형: 붕소를 0.5 ppm 이하로 함유하고 있는 가장 순수한 다이아몬드이다. 이 붕소의 존재로 전기적 성질은 반도체이고, 청색을 띠고 있다. 자연산에서는 매우 희귀하며, 합성 다이아몬드에서는 붕소를 인위적으로 도핑시켜 p형 반도체의 성질을 갖게 할 수 있다.

다이아몬드의 이러한 성질들을 잘 활용할 수 있는 기술을 개발하는 것은 과학적으로나 공업적으로 대단히 중요한 과정이다. 다음은 다이아몬드의 인공적인 합성법에 대해서 설명한다.

2. 합성 다이아몬드의 개발사

1797년, 영국의 Smithson-Tennant는 다이아몬드가 단순히 탄소로만 구성되어 있다는 것을 발견하였다. 이 발견은 많은 사람들로 하여금 탄소를 이용해 다이아몬드를 인공적으로 만들고자 하는 연구에 뛰어들게 하였으나, 초기의 연구는 비과학적이었고 다이아몬드를 성공적으로 합성했다는 대부분의 주장은 재현성이 없거나 후일 진실이 아닌 것으로 판명되었다. 1800년대 중반부터 다이아몬드가 흑연보다 부피가 작다-같은 무게로 비교해 보았을 때-는 이유 때문에 흑연으로부터 다이아몬드를 만들기 위해서는 흑연을 높은 압력으로 눌러 줄 필요가 있다는 생각을 점차 하게 되었지만, 탄소계에 대한 정확한 과학적 자료로부터 임계압력을 계산할 수 있게 된 것은 20세기 중반부터였다. 과학적으로 인정되는 다이아몬드의 최초 합성은 1953년 2월 스웨덴의 Liander와 Lundblad에 의해서 이루어졌다. 그러나 이들은 합성된 다이아몬드의 크기가 너무 작아 발표를 미루다가 1954년 12월 미국 제너럴일렉트릭(General Electric)사의 F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong와 D. H. Wentrof, jr.에게 공식적인 다이아몬드 최초 합성의 명예를 빼앗기게 되었다. 이 때 GE사에서 만들어진 다이아몬드는 지름이 1mm였으며 이 발명이 보도되자 세계 다이아몬드 시장의 중심인 런던의 다이아몬드 신디케이트의 주가가 폭락하였지만, 합성다이아몬드가 노란색이어서 보석으로는 부적합하다고 판명되어 다시 주가가 회복되는 해프닝이 있었다. 현재 GE사에서 사용한 방법은 '정적고압법'이라고 불리며, 이 방법에 의해 합성다이아몬드의 대량생산의 길이 열리자 다이아몬드의 수요는 더욱 증가하여 1970년대 중반부터는 합성다이아몬드의 사용량이 천연산을 능가하게 되었다. 현재는 제너럴일렉트릭(General Electric)사와 남아프리카 공화국의 드비어스(De Beers)사 및 일본의 스미토모전기(Sumitomo Electric)사가 전 세계의 합성다이아몬드 시장을 독점하고 있는 실정이다. 우리나라에서는 1990년대 중반 일진다이아몬드 회사에서 이 방법으로 다이아몬드를 생산하기 시작하였다.

이 방법에서는 단순히 흑연만 사용해서는 다이아몬드를 만드는데 너무 높은 압력이 필요하므로 흑연과 금속니켈의 합금을 만들어서 원료로 사용한다. 그림 3-3에 다이아몬드의 합성에 필요한 온도와 압력영역이 나타나 있다. 이 그림에서 보듯이 흑연-니켈의 합금을 사용하여도 다이아몬드를 형성시키기 위해서는 온도 1800 K (1527℃) 이상, 압력 6만 기압 이상이 필요하다.

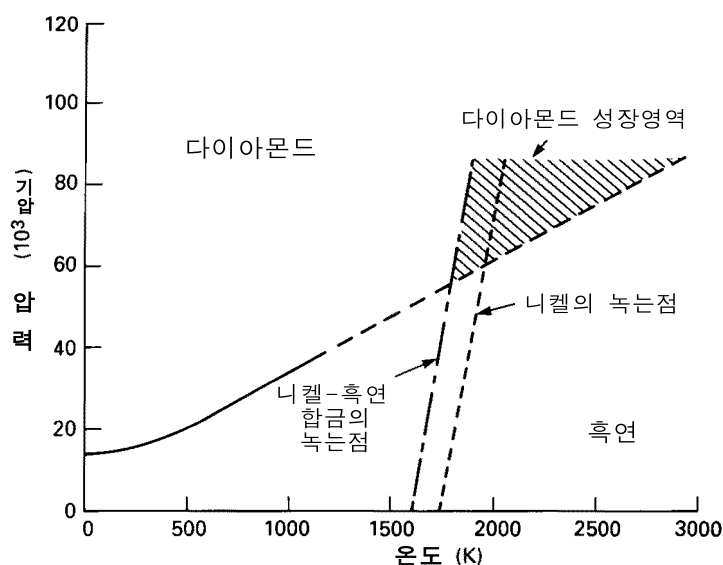


그림 3-3. 정적고압법에 의한 다이아몬드의 형성영역

(2) 동적고압법

동적고압법은 아래 그림과 같은 장치 내부에 화약을 폭발시켜 그 충격파가 가져 오는 초고압과 고온을 이용하여 다이아몬드를 합성하는 방법이다. 이 방법에 의해서 만들어지는 다이아몬드의 특징은 매우 미세한 다이아몬드 입자들이 서로 엉겨붙어 0.1~50 μm 크기의 '다결정 다이아몬드'라고 부르는 덩어리를 형성한다. 동적고압법은 화약을 사용하기 때문에 고온·고압의 접촉시간이 1 μs 정도로 작아서 큰

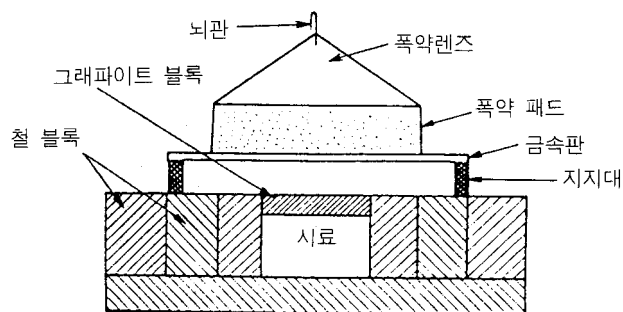


그림 3-4. 동적고압법-화약폭발에 의한 충격압축법

다이아몬드 입자를 형성할 수는 없지만, 이 미세한 다결정 다이아몬드는 천연산이나 정적고압법에 의한 단결정 다이아몬드보다 연마 성능이 우수하기 때문에 고성능인 연마재로서 주목받고 있다.

(3) 화학기상증착법(CVD)

지금까지 다이아몬드의 합성은 장치가 비싼 고온·고압법에 의해서 수행되어 왔으나 70년대 중반 저압의 기체상에서도 다이아몬드의 생성이 가능하다는 사실이 발견되면서 다이아몬드 합성의 새로운 시대가 열리기 시작하였다. 구소련의 Deryagin 등은 메탄과 같은 탄화수소가스와 수소가스를 혼합해서 활성화시켜 주면 밑에 있는 기판에서 다이아몬드가 생성되는 것을 발견하였다. 일반적으로 화학기상증착법(Chemical Vapor Deposition, 이하 CVD)이란 기체들을 반응시켜서 기판에 원료기체들과는 다른 새로운 물질을 증착시키는 방법을 말한다. 즉, Deryagin 등은 CVD법에 의해서도 다이아몬드가 생성된다는 것을 발견한 것이다. 그 후, 이들의 연구결과가 일본에 알려지면서 그곳에서 여러가지의 기체활성화 방법이 개발되었으며, 증착장치의 개발에 따라 다이아몬드의 성장속도는 초기의 시간당 1 μ m에서 수 백 μ m로 극적인 증가를 하게 되었다.

CVD 다이아몬드의 증착방법은 기체의 활성화 방법에 따라 크게 열분해법과 플라즈마법으로 구분할 수 있다. 열분해법으로는 HFCVD법(Hot-Filament CVD)과 연소화염법(combustion flame)이 있고 플라즈마법으로는 마이크로웨이브 플라즈마 CVD, DC 아크제트(Arc Jet) CVD 등이 있다. 그림 3-5, 3-6, 3-7에 이들 증착장치의 개략도를 나타내었다.

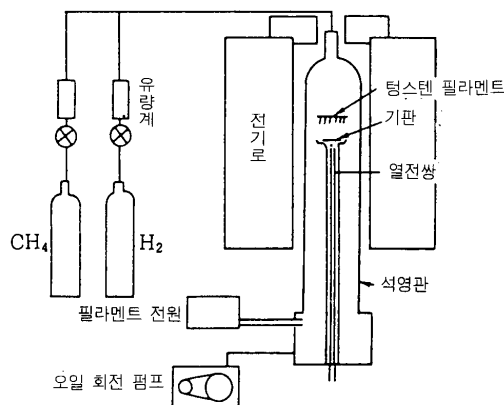


그림 3-5. HFCVD 장치

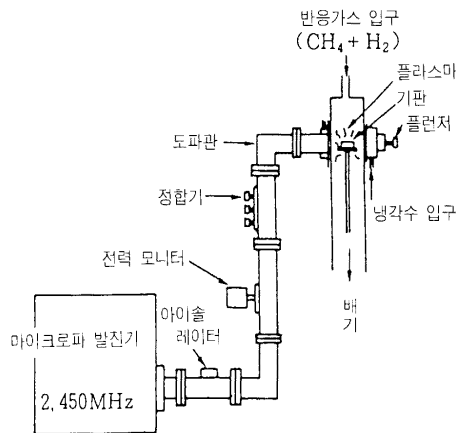


그림 3-6. 마이크로웨이브 CVD 장치

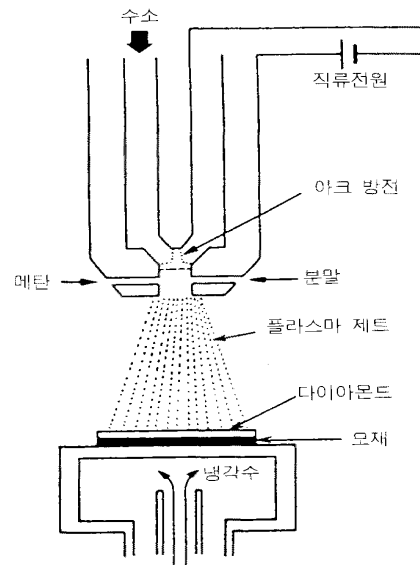


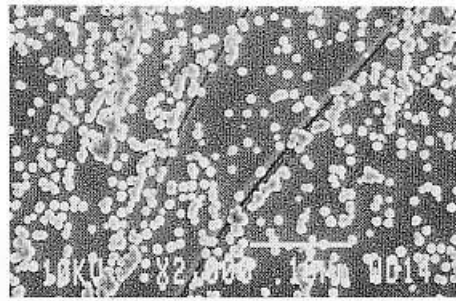
그림 3-7. DC 아크제트 CVD장치

그림 3-8은 1%의 메탄과 99%의 수소가스를 사용하여 HFCVD법으로 성장시킨 CVD 다이아몬드의 막형성과정을 나타낸 것이다. 처음에는 (a)에서 보이는 것처럼 기판 위에 다이아몬드의 작은 핵들이 생성된 후 시간에 따라 점차 입자성장 하여 -(b)- 최종적으로는 기판표면을 전부 다이아몬드로 덮어서 막을 형성하게 된다.

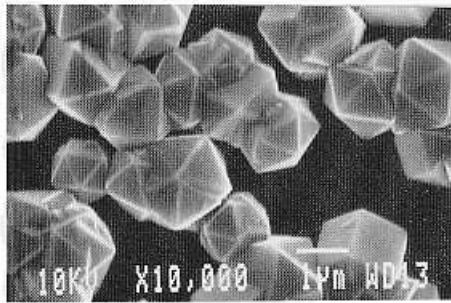
그림 3-9는 성장하는 다이아몬드 입자의 여러 형태를 나타낸다. (a)는 cubo-octahedron(정8면체의 꼭지를 잘라낸 형태)이고 (b)는 12면체의 형태이다. 이외에도 끝이 피라미드처럼 생긴 4각기둥 형태도 있다. 이들의 형태는 입자의 성장속도에 따라서 달라진다.

그림 3-10은 마이크로웨이브 플라즈마법에서 기판에 -200V 정도의 바이어스 전압을 걸어 주었을 때 생성되는 막의 형태이다. 특히 윗면이 매우 평탄한 것이 인상적이다. 이러한 형태는 핵의 개수가 1cm² 당 109개 정도로 많을 때 생겨난다.

다이아몬드 화학기상증착법의 원료로는 메탄뿐만 아니라 메틸알콜, 아세톤, 아세틸렌 등의 탄화수소기체들과 일산화탄소도 가능하다. 이들과 수소를 혼합하여 원료로 사용한다. 수소는 반응기내에서 원자상 수소-즉, H-로 분해되며, 이들이 다이아몬드 생성에 매우 중요한 역할을 한다고 알려져 있다. 일반적으로 메탄을 사용하는 HFCVD법이나 마이크로웨이브 플라즈마 CVD법에서는 메탄과 수소의 혼합기체를 CVD 장치에 도입하여 6~60 torr (1 torr = 1/760 기압)의 압력에서, 기판온도 700~1100℃의 조건에서 반응시키면 다이아몬드가 생성된다.



(a)



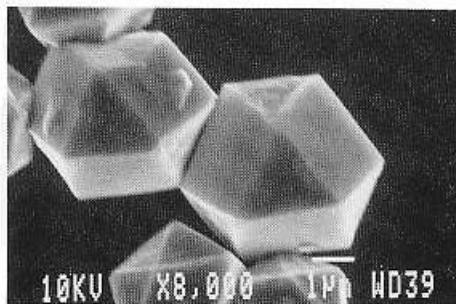
(b)



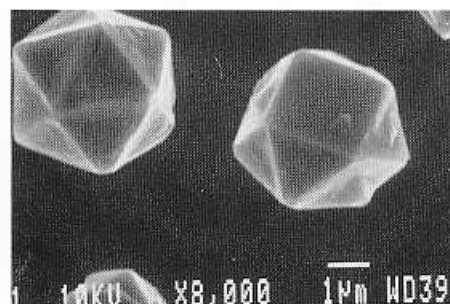
(c)

그림 3-8. CVD 다이아몬드의 형성과정

(a) 핵생성 (b) 입자성장 (c) 막형성



(a)



(b)

그림 3-9. 다이아몬드 입자의 형태

(a) cubo-octahedron (b) 12면체

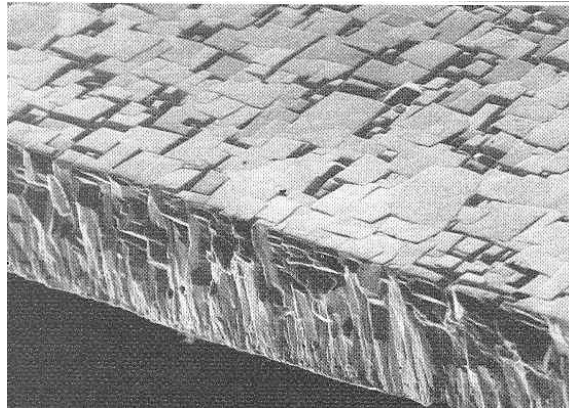


그림 3-10. BEN(Bias Enhanced Nucleation)
처리를 한 CVD 다이아몬드의 막형태

4. CVD 다이아몬드의 응용

CVD 다이아몬드는 각종 재료의 표면에 피막형태로 코팅되어 다이아몬드의 우수한 성질을 여러 형태로 이용할 수가 있다는 점에서 응용범위가 매우 넓다. 다이아몬드의 뛰어난 물성을 직접 활용할 수 있는 분야는 다음과 같다.

1. 고경도 기능재료

다이아몬드는 경도가 매우 높으므로 선반의 바이트 팁이나 커터 드릴 등에 코팅하면 절삭공구의 성능을 매우 향상시킬 수 있다. 외과용 수술 메스나 플라스틱 렌즈의 코팅 등에도 마찬가지로의 이유로서 활용될 수 있다.

2. 음향재료

경도와 탄성률이 높고 비중이 작기 때문에 스피커의 진동판으로 사용하면 우수한 고음 특성을 얻을 수 있다. 특히 트위터 등에 직접 활용될 수 있으며 오디오 캔틸레버 등에도 사용된다.

3. 고열전도성 기능재료

열전도도가 매우 큰 점을 이용하면 반도체 소자의 히트싱크나 서멀 프린터의 열확산에 사용된다.

4. 광학 기능재료

유리는 적외선을 상당부분 흡수하지만 다이아몬드는 적외선에 대해 투명하므로 적외선 탐지기용의 윈도우로 활용될 수 있다.

5. 저 마찰계수 기능재료

다이아몬드는 마찰저항이 매우 작으므로 다이어 베어링용으로 사용할 수 있다.

6. 반도체 다이아몬드

다이아몬드는 밴드갭이 실리콘보다도 훨씬 크다. 따라서 다이아몬드를 도핑시켜 반도체로 만들면 고온에서도 안정적으로 동작하는 전자소자를 만들 수 있다.

CVD 다이아몬드를 활용할 수 있는 분야는 위에서 언급한 부분 외에도 많이 있다. 그러나 모든 신소재들이 그렇듯이 충분한 실용화가 이루어지기 위해서는 앞으로 많은 연구가 필요하다. 현재까지 나타난 CVD 다이아몬드의 문제점은

1. 드릴 등에 코팅할 때 모재와의 밀착성이 좋지 않다.
2. 적외선 윈도우로 사용하기 위해서는 다이아몬드 표면을 곱게 연마해야 하는데, 두께가 얇은 CVD 다이아몬드를 연마하기가 쉽지 않을 뿐만 아니라 비용도 많이 든다.
3. 고온용 전자소자로서 사용되기 위해서는 p형과 n형의 도핑이 필수적이다. 그러나 p형 반도체는 붕소를 도핑 시켜 만들 수 있으나 아직까지 n형 도핑은 성공하지 못하고 있다.
4. 현재까지 단결정 박막은 만들지지 않고 있다.

CVD 다이아몬드는 꿈의 신소재라고 불릴 정도로 많은 가능성을 가지고 있으나 동시에 큰 문제점도 안고 있다. 그러나 몇몇 분야에서는 해결의 실마리가 보여지고 있으므로 CVD 다이아몬드에 대한 지속적인 연구는 국가적 차원에서 꼭 필요하다. 참고로 광섬유는 60년대에 개발되었으나 실제로 실용화되기는 30년 후인 90년대에 들어와서 이었고, 현재는 고속 인터넷통신 시대를 열게 된 주역중의 하나로 인정받고 있다.