

고주파 열 플라즈마에 의한 다이아몬드 합성

박 현 · 박동화[†]

인하대학교 공과대학 화학공학과
(1995년 5월 9일 접수, 1995년 9월 30일 채택)

Diamond Synthesis by the R.F. Thermal Plasma

Hyun Park and Dong-Wha Park[†]

Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering, Inha University
(Received 9 May 1995; accepted 30 September 1995)

요 약

대기압하에서 고주파 열 플라즈마로 메탄과 수소기체의 화학적인 반응을 이용하여 몰리브덴 기판위에 다이아몬드를 합성하였다. 고주파 열 플라즈마에 의한 다이아몬드 합성에는 수소에 대한 메탄의 유량비와 기판의 온도가 중요한 인자였다. 본 연구에서는 메탄의 유량비 변화(0.2-4%)와 기판온도 변화(800-1000°C)에 따른 실험을 수행하였다. 기판의 온도는 광학 온도계(optical pyrometer)를 사용하여 측정하였다. 메탄 유량비 0.5%, 기판온도 1000°C일 때 결정성 및 밀도가 우수한 다이아몬드가 합성되었다. 또한 메탄의 유량비 및 기판온도가 증가할수록 구형 입자들이 관찰되었다. 반응 원료로서 메탄 대신에 유기 액상 전구체인 에탄올을 사용하여 실험을 행하였으며, 분석결과 에탄올의 유량이 0.1 ml/min 일 때 우수한 다이아몬드가 확인되었다.

Abstract—Diamond was synthesized on molybdenum substrate by chemical reaction of CH_4 and H_2 using the RF thermal plasma. The main factors of the diamond synthesis are the CH_4/H_2 ratio and the substrate temperature. Experiments were carried out by changing the CH_4/H_2 ratios from 0.2% to 4% and by changing substrate temperature from 800°C to 1100°C. The substrate temperature was measured by the optical pyrometer. Diamond which has good crystallinity and high density was synthesized, when substrate temperature was 1000°C, and CH_4/H_2 ratio was 0.5%. Ball-like type was observed by increasing CH_4/H_2 ratio and the substrate temperature. Diamond was synthesized by using the organic liquid precursor, ethanol instead of methane and good quality diamond was synthesized when the flow rate of ethanol is 0.1 ml/min.

Key words: Thermal Plasma, Diamond, Methane, Ethanol

1. 서 론

공업 기술의 수준이 높아지고 다양한 종류의 재료를 다루면서 높은 온도를 갖는 고온 열원에 대한 필요성이 대두되고 있다. 플라즈마 용접기나 절단기에서와 같이 단순한 열원으로 이용되는 것이 흔히 볼 수 있는 것들이나, 최근 종래의 열원이 제공할 수 있던 온도나 분위기에서는 얻기 불가능한 새로운 물질의 합성이나 초미세 세라믹 분말의 합성, 세라믹 및 고융점 금속 후막 코팅 등이 고온 플라즈마의 분위기에서 이루어 질 수 있다는 것이 알려지면서 이들에 대한 연구가 활발해지고 있다.

한편, 다이아몬드와 같이 준안정상태에 있는 물질도 열 플라즈마를 이용하여 합성할 수 있다. 다이아몬드는 이미 오래 전부터 초고압 고온에서만 합성이 된다고 알려져 왔다[1]. 다이아몬드는 경도가 가장 높고, 내마모성이 좋아서 절삭공구[2-5]에 응용이 된다.

또한 절연체이지만 열전도도가 높아서 반도체 디바이스[6-8], pc 보드[9] 등에 아주 이상적인 heat sink재료가 되며, 광학적으로 투명하여 가시선, 적외선, 마이크로웨이브 주파수를 투과시키는 능력이 뛰어나 미국과 일본 등에서는 다이아몬드 필름[10, 11], 특수 광학렌즈[12] 등에 대한 연구가 활발하다. 이러한 우수한 특성 때문에 다이아몬드 합성에 관한 연구가 많이 행하여지고 있다[13-17].

본 실험에서는 고주파 열 플라즈마를 이용하여 대기압하에서, 메탄과 수소 기체를 아르곤 기체의 방전에 의해 발생된 플라즈마 안에 공급하여 화성 화학종들의 화학적인 반응으로부터 몰리브덴 기판에 다이아몬드를 합성하였다. 또한 다이아몬드 합성에 필요한 탄화수소종으로서 가격이 고가인 메탄 이외에 저가의 에탄올을 이용하여 다이아몬드를 합성하였다. 본 실험은 메탄의 유량비 변화, 기판 온도의 변화에 따른 실험을 수행하였다. 이 방법은 직류 플라즈마 제트를 이용한 다이아몬드 합성에 비해서 증착면적의 대

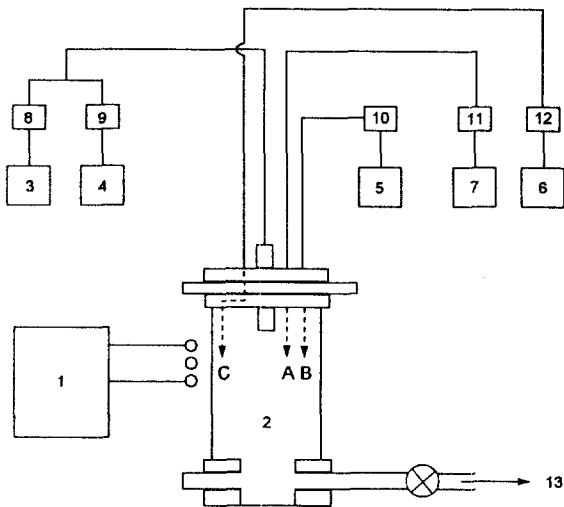


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|------------------------|------------------------|
| 1. Generator(RF) | 7. Ar gas(C : sheath) |
| 2. Plasma torch | 8. CH ₄ MFC |
| 3. CH ₄ gas | 9. H ₂ MFC |
| 4. H ₂ gas | 10, 11, 12. Ar MFC |
| 5. Ar gas(A : plasma) | 13. Vacuum pump |
| 6. Ar gas(B : sheath) | |

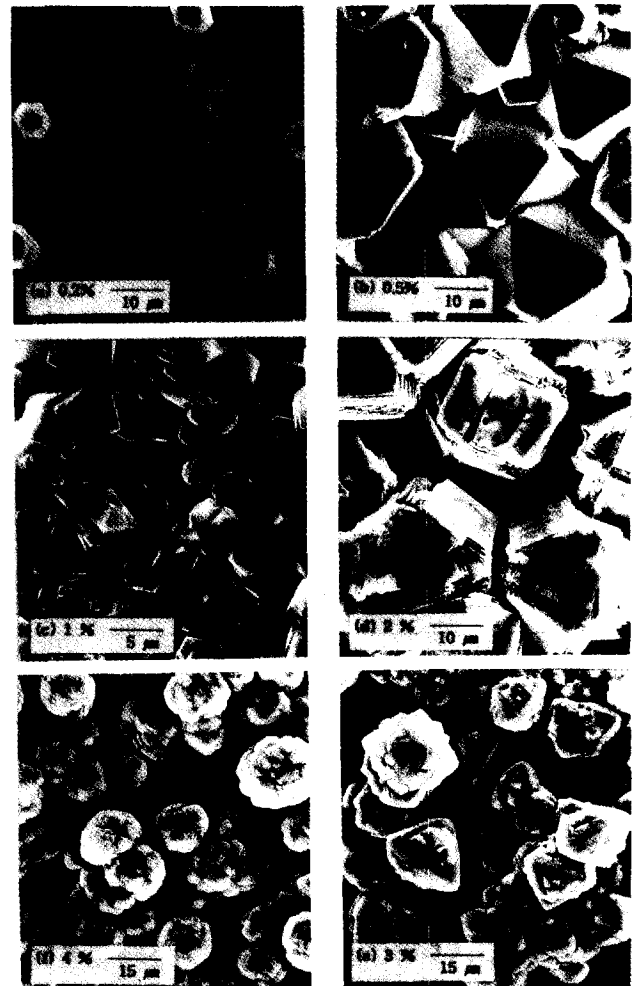
Table 1. Experimental conditions

Power	16-22 kW	Ar flow rate	A 4-12 l/min B 10-15 l/min C 10-15 l/min
Frequency	4.9 MHz	carrier	2 l/min
Pressure	760 torr	CH ₄ flow rate	54-108 ml/min
		H ₂ flow rate	2.5 l/min 200 ml/min
Substrate temp.	800-1100°C	CH ₄ /H ₂	0.2-4%
Substrate	Molybdenum		
Deposition time	1-2 hr	Ethylalcohol	0.1 ml/min

면적화가 가능하고, 증착막의 두께가 균일하고 결정성이 우수하며, 무전극으로 인해 전극으로부터의 오염을 방지할 수 있으므로 고 순도의 다이아몬드 합성이 가능하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용한 장치의 전체도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험 장치는 R.F.(Radio Frequency) 전원, 토치, 반응기로 구성되었으며, 각 부분은 냉각수로 수냉시켰다. 본 연구에 사용한 플라즈마는 약 4 MHz, 10 kW의 고주파출력을 워크코일이 받아 고주파유도가열 방식에 의해 코일 내부에 생기는 자기장에 의해 생성되는 전기장에 의한 방전에 의해 발생되었다. 발생된 열 플라즈마는 이중관(내경φ 44, 외경φ60)으로 제작된 석영관 내를 흐르고, 석영관 내에는 열 플라즈마의 고온으로부터 보호하기 위하여 반경방향(C gas) 및 접선방향(B gas)으로 sheath gas인 아르곤을 사용하였다. 플라즈마 발생가스는 Ar 5-15 l/min, sheath 가스는 Ar 25-35 l/min를 사용하였으며, 반응가스인 메탄과 수소의 유량비는 0.2%-4%의 범위에서 실험을 하였다. 또한 다이아몬드 합성에 필요한 탄화수소종으로서

Fig. 2. SEM for the different ratio of the CH₄/H₂(T_s=1000°C, 760 torr).

메탄기체 대신에 에탄올을 사용하여 다이아몬드 증착 실험을 행하였으며, 이 때 운반기체인 아르곤과 함께 0.1 ml/min의 에탄올을 중앙 주입관으로 공급하였다. 본 실험에 사용한 조건을 Table 1에 나타내었다. 다이아몬드 증착이 일어나는 몰리브덴은 다이아몬드 분말을 사용하여 1시간 동안 에탄올과 함께 초음파로 scratching한 다음 건조하여 실험을 행하였다.

합성된 다이아몬드는 주사전자현미경(SEM)으로 결정형태의 변화를 관찰하고, X선 회절법을 사용하여 기판위에 생성된 물질들을 분석하였다. 그리고 Raman 분광법으로 다이아몬드의 합성 여부를 최종 분석하였다. 반응가스는 중앙 주입관을 통해 플라즈마 중심부로 공급하였다. 증착기판으로는 직경 1 inch, 두께 3 mm인 몰리브덴을 사용하였고, 기판은 표면온도의 변화가 측정 가능하게끔 높이가 조절되는 수냉 동지시대위에 장착시켰다. 증착시간은 1-2 시간이었으며, 기판의 표면온도는 Williamson사의 dual wavelength type인 TempMatic 8000을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 수소에 대한 메탄 유량비에 따른 실험결과

기판 표면의 온도가 1000°C, 전력이 18-20 kW, 증착 시간이 2시

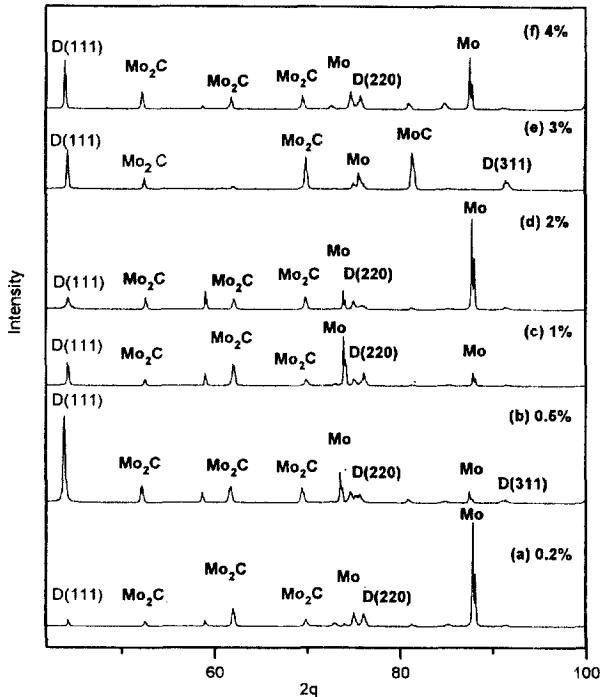


Fig. 3. XRD for the different ratio of the CH_4/H_2 ($T_s = 1000^\circ\text{C}$, 760 torr).

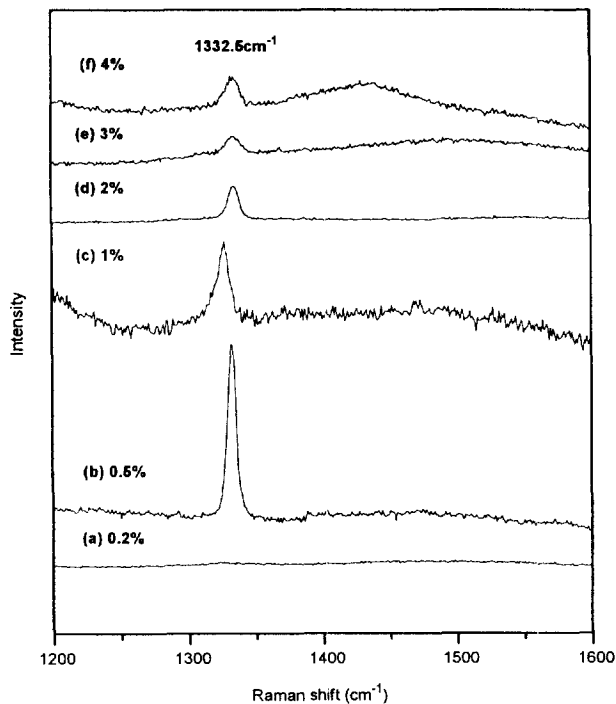


Fig. 4. Raman spectra for the different ratio of the CH_4/H_2 ($T_s = 1000^\circ\text{C}$, 760 torr).

간인 조건하에서 수소에 대한 메탄의 유량비 변화에 따른 결과를 Fig. 2에서 4까지 나타내었다. Fig. 2는 수소에 대한 메탄의 유량비 변화에 따른 결정형태 변화를 SEM으로 관찰한 결과이다. 메탄의 유량비가 1% 이하에서는 결정성이 우수함을 보여주고 있으며, 특히 0.5%인 경우에는 $\langle 100 \rangle$ 면과 $\langle 111 \rangle$ 방향으로 성장한 cubo-octahedral

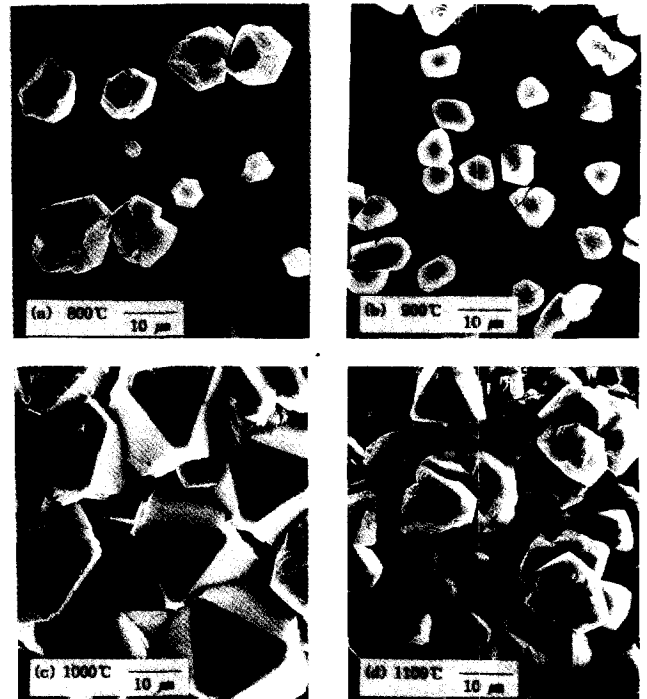


Fig. 5. SEM for the different substrate temperature ($\text{CH}_4/\text{H}_2 : 0.5\%$, 760 torr).

구조를 보여주고 있다. 1% 이상인 경우에는 각의 구별이 잘 안되고 구형화하며 결정크기 및 입자들의 밀도가 증가함을 볼 수 있다. 이것은 고온의 플라즈마 상태의 풍부한 메틸 라디칼들이 모두 다이아몬드로 합성이 안되고, 형성된 다이아몬드 표면에 2차 핵생성으로 인하여 생긴 비정질 탄소로 생각된다. Fig. 3은 X선 회절 분석의 결과이다. 0.5%일 때 다이아몬드의 (111)과 (220)면의 peak가 가장 두드러졌으며, 메탄의 농도가 증가할수록 Mo_2C 및 MoC 등의 몰리브덴 카바이드의 형성이 증가하는 경향을 보여주고 있다. Fig. 4는 Raman spectra 분석 결과이다. 0.2%에서는 다이아몬드 생성이 미약하여 다이아몬드 peak가 나타나지 않았으며, 0.5%에서 결정성 및 순도면에서 가장 우수한 다이아몬드가 합성되었음을 확인하였다. 메탄의 유량비가 증가할수록 1332.5 cm^{-1} 부근의 다이아몬드의 peak의 강도는 감소하면서 넓어지는 것을 알 수 있으며, 메탄의 유량비가 4%인 경우 $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ 에 걸쳐 넓게 솟아오른 것을 볼 수 있는데, 이는 다이아몬드 표면에 비정질 탄소가 많이 포함되어 있음을 보여 준다.

이상과 같은, 물질 동정 및 SEM 조직 관찰 결과로부터, 수소에 대한 메탄의 유량비가 증가함에 따라서 다이아몬드 합성의 모체가 되는 몰리브덴 카바이드의 생성은 증가하나, 메탄의 유량비를 3% 이상으로 증가하면 다이아몬드 외에 비정질상 탄소가 혼재한 저질의 다이아몬드가 생성됨을 알 수 있었다. 본 실험결과 메탄의 유량비가 0.5%인 경우 가장 결정성[(111), (220)]이 우수하며, 결정성 다이아몬드의 밀도도 우수하였다.

3-2. 기판의 온도에 따른 실험결과

수소에 대한 메탄의 유량비가 0.5%, 전력이 18-20 kW, 증착 시간이 2시간인 조건하에서 기판 온도 변화에 따른 다이아몬드 합성결과를 Fig. 5에서 7에 나타내었다. Fig. 5는 기판 온도의 변화에 따른 다이아몬드 입자의 결정형태 변화를 SEM으로 관찰한 결과

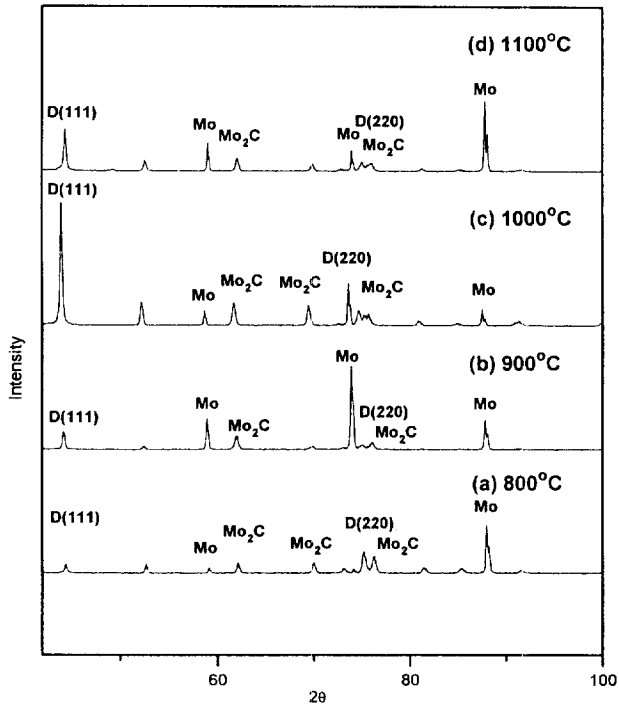


Fig. 6. XRD for the different substrate temperature(CH_4/H_2 : 0.5%, 760 torr).

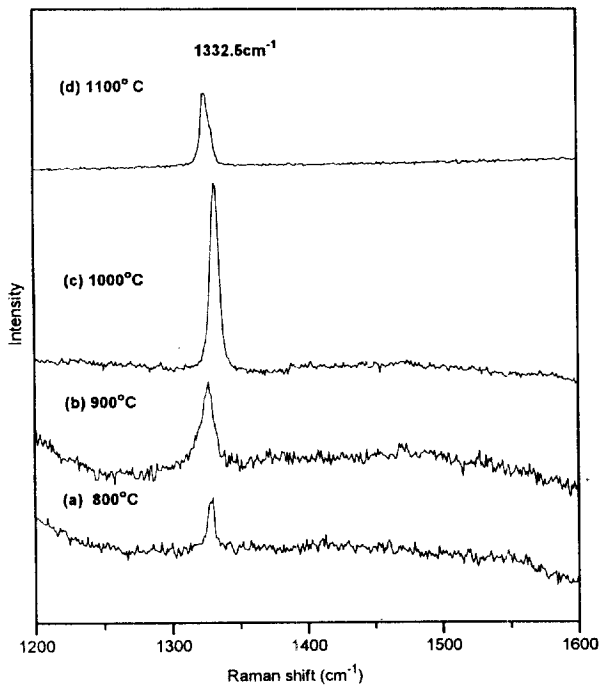


Fig. 7. Raman spectra for the different substrate temperature(CH_4/H_2 : 0.5%, 760 torr).

이다. 800°C인 경우 입자의 결정성은 보이지만 밀도가 희박함을 볼 수 있으며, 900°C인 경우 800°C인 경우보다 밀도가 증가함을 볼 수 있다. 1000°C인 경우 결정성 및 결정크기, 밀도면에서 가장 우수한 다이아몬드가 합성됨을 볼 수 있었으며, 1100°C인 경우 다이아몬드 고유의 결정형태를 잃어가며 다이아몬드 입자 표면에 2차 핵생성이



Fig. 8. SEM($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ =0.1 ml/min, T_s =1000°C, 760 torr).

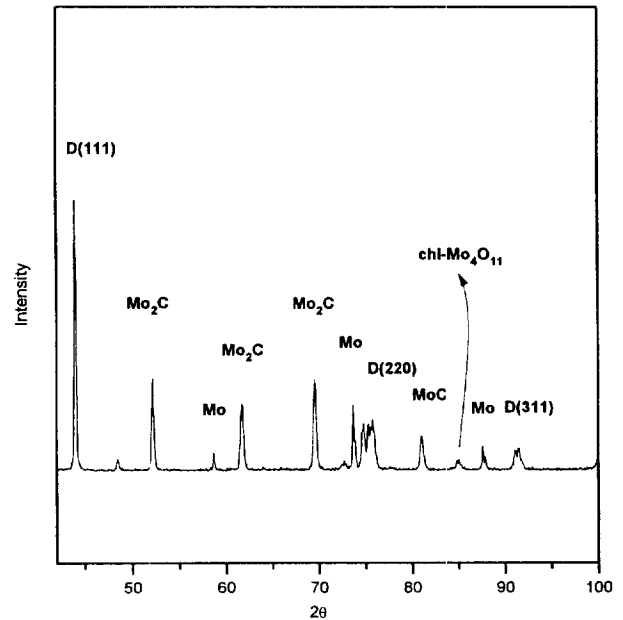


Fig. 9. XRD patterns($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ =0.1 ml/min, T_s =1000°C, 760 torr).

증가함을 보여주고 있으나 결정크기 및 밀도가 확연히 증가함을 보여주고 있다. 이 때 사용된 기판 온도는 optical pyrometer로 측정하였다. X선 회절 분석의 결과를 Fig. 6에 나타내었다. ASTM 자료에 보고된 천연 다이아몬드의 격자 상수값과 잘 일치함을 볼 수 있었다. 즉, 다이아몬드 (111)면의 경우 면간 거리가 2.06 Å이며, 회절각은 약 44°이고, (220)면은 면간 거리가 1.26 Å이며 회절각은 약 76°이다. 기판 표면의 온도가 800°C에서 1000°C로 증가할수록 다이아몬드의 (111), (220)면의 peak가 증가하는 경향을 보여주고 있다. Fig. 7은 Raman spectra 분석 결과이다. 다이아몬드의 고유 peak는 1332.5 cm^{-1} 에서 나타나고, 800-1000°C까지는 온도가 증가할수록 peak의 강도가 증가함을 볼 수 있으며, 1100°C에선 다시 감소함을 보여주고 있다.

이상의 결과로부터 기판 표면 온도가 1000°C에서 (111), (220)의

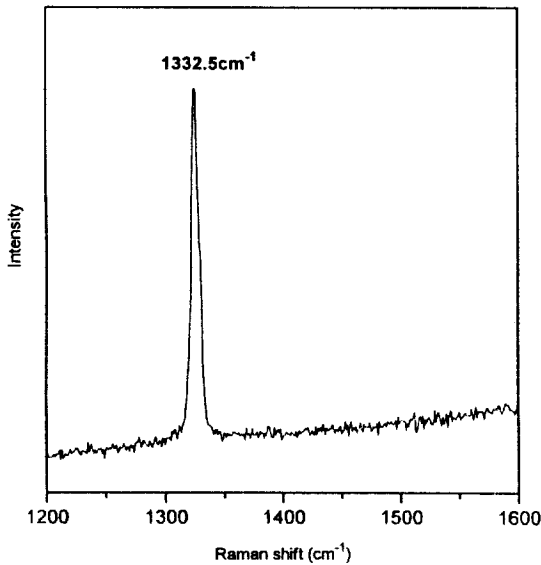


Fig. 10. Raman spectra($C_2H_5OH=0.1$ ml/min, $T_s=1000^\circ C$, 760 torr).

결정면을 갖는 양질의 결정성 및 밀도가 우수한 다이아몬드가 합성되었으며, 온도가 증가할수록 결정크기 및 밀도가 증가함을 알 수 있었다.

3-3. 유기 액상 전구체 사용에 따른 실험결과

본 실험에서는 유기 액상 전구체로서, 에탄올을 사용하여 다이아몬드를 증착하였다. 전력이 22 kW, 기판표면온도 $1000^\circ C$, 대기압 하에서 가열된 에탄올은 운반기체인 아르곤과 함께 중앙 주입관을 통해 공급되었다. 이 때 에탄올 증기가 이동하는 동관에는 에탄올 증기의 재응축을 막기 위해 열선을 감았다. Fig. 8에서 10까지는 에탄올을 사용했을 때의 다이아몬드 증착 결과를 나타내고 있다. Fig. 8은 전력이 22 kW, 기판표면온도 $1000^\circ C$, 증착시간이 1시간 일 때 다이아몬드 입자의 결정형태 변화를 나타낸 것이다. 다이아몬드의 (100)과 (111) 결정면이 혼재해 있는 cubo-octahedral 구조를 보이고 있으며, 메탄을 사용한 경우보다 결정입자표면에 약간의 2차 핵생성이 보이고 있다. Fig. 9는 동일 조건일 때의 X선 회절 분석결과이다. 메탄을 사용하였을 경우보다 전반적으로 다이아몬드의 (111), (220), (311) 결정면들의 peak가 높게 나타나 있으며, 또한 Mo_2C 및 MoC 등의 몰리브덴 카바이드의 peak도 약간 높게 나타나 있다. 특히 메탄을 사용하였을 경우에는 보이지 않던 $chi-Mo_4O_{11}$ 의 peak가 나타나므로 다이아몬드 외에 산화물도 혼재되어 있음을 알 수 있다. Fig. 10은 동일 조건일 때의 Raman spectra 분석결과이다. 다이아몬드의 고유 peak가 두드러지게 나타나 있음을 볼 수 있다.

이상의 결과로부터 다이아몬드 합성에 필요한 탄화수소종으로서 메탄 대신에 에탄올을 사용하였을 경우 결정크기 및 밀도면에서 양호함을 보여주고 있지만 다이아몬드 외에 몰리브덴 카바이드 및 몰리브덴 산화물 등이 혼재되어 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

(1) 대기압하에서 10 kW급 고주파 열 플라즈마 장치를 이용하여

메탄과 수소의 화학반응을 통하여 다이아몬드를 합성하였으며, 메탄 대신에 다른 유기 액상 전구체인 에탄올을 사용하여 다이아몬드 합성의 가능성을 확인하였다.

(2) 본 실험에서는 수소에 대한 메탄의 유량비가 0.5%, 기판표면의 온도가 $1000^\circ C$ 인 경우 결정성이 우수하고 밀도가 큰 양질의 다이아몬드가 합성되었다.

(3) 수소에 대한 메탄의 유량비와 기판표면온도가 증가할수록 결정형태는 2차 핵생성이 증가하여 구형화되며, 그에 따라 결정크기도 커지는 경향을 보였으며, 몰리브덴 카바이드도 생성되었다.

(4) 메탄 대신에 다른 유기 액상 전구체로서 에탄올을 0.1 ml/min 사용하여 기판표면 온도 $1000^\circ C$, 증착시간 1시간인 합성 조건하에서 결정성, 결정크기 및 밀도가 양호한 다이아몬드가 합성되었으며, 몰리브덴 카바이드 및 몰리브덴 산화물 등이 약간 혼재되어 있음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 1994년 학술진흥재단의 자유공모과제 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 대하여 감사드립니다.

참고문헌

1. Bundy, F. P., Hall, H. T., Strong, H. M. and Wentorf, R. H.: *Nature*, **176**, 51(1955).
2. Mitsubishi Metal Corp.: Japanese Pat. Appl. JP60/201879A2, Oct. 12(1985).
3. Nippon Telegraph Telephone Public Corp.: Japan. Pat. Appl. JP6070, **178**, April 20(1985).
4. Stan, H.: *Ind. Diamond Rev.*, **44**, 249(1984).
5. Aida, H. and Yamaguchi, K.: Jap. Pat. Appl. JP86,226, **290**, Oct.(1986).
6. Fujimori, N. and Doi, A.: Jap. Pat. Appl. JP86,251, **120**, Nov. 8 (1986).
7. Shohata, N. and Fuji, K.: Jap. Pat. Appl. JP86,240, **629**, Oct. 25 (1986).
8. Sumitomo Electric Industries Ltd.: Jap. Pat. Appl. JP581/14 7087, Sept. 1(1983).
9. Sumitomo Electric Industries Ltd.: Jap. Pat. Appl. JP60/57993, Appl. 3(1985).
10. Sumitomo Electric Industries Ltd.: Jap. Pat. Appl. JP59,208, 821, Nov. 27(1984).
11. Doi, A. and Fujimori, N.: Jap. Pat. Appl. JP60,246, **627**, Dec. 6 (1985).
12. Hithchi Ltd.: Jap. Pat. Appl. JP58/204534, Nov. 27(1983).
13. Matsumoto, S., Hino, M. and Kobayashi, T.: *Appl. Phys. Lett.*, **51**(10), 737(1987).
14. Girshick, S. L., Li, C., Yu, B. W. and Han, H.: *Plasma Chemistry & Plasma Processing*, **13**(2) 169(1993).
15. Kawato, T. and Kondo, K.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 1429(1987).
16. Paik, S. H., Chen, Xi., Kong, P. and Pfender, E.: *Plasma Chemistry & Plasma Processing*, **11**, 229(1991).
17. Saito, Y., Sato, K., Tanaka, H., Fujita, K. and Matuda, S.: *J. Mater. Sci.*, **23**, 842(1988).