

다이아몬드 박막 기술

이지화

서울대학교 공과대학 공업화학과
(1990년 9월 24일 접수)

Diamond Thin Film Technology

Jiwha Lee

Department of Chemical Technology, College of Engineering
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received September 24, 1990)

요 약

다이아몬드가 준안정상상태로 존재하는 조건(저압 및 저온) 하에서 화학증착시키는 방법이 80년대에 개발되어 새로운 다이아몬드 코팅기술로 등장하고 있다. 여기서는 여러가지 CVD 방법을 장단점과 함께 소개하였다. 다이아몬드 박막의 성장에 관련된 반응기구와 수소원자의 역할을 논하였으며, 또 장래의 연구분야와 응용을 전망하였다.

Abstract : Chemical vapor deposition of diamond under metastable conditions (low pressure and temperature) developed in the eighties is now an emerging technology for diamond coatings. In this article, various CVD methods are described with their advantages and limitations. The reaction mechanisms and the possible role of H atoms involved in the diamond film growth process are briefly reviewed. Also mentioned are the future research area and the prospect of applications.

1. 서 론

1980 년대는 무기재료 분야의 두 가지 대발견이 이루어진 시기로 기억될 만하다. 그 하나는 무엇보다도 1987년 휴스턴 대학의 Paul Chu 교수팀에 의한 $YBa_2Cu_3O_7$ 의 세라믹 초전도체의 발견을 들지 않을 수 없다. 액체 질소로 냉각하면 쉽게 얻어지는 온도인 92 K 이하에서 전기저항이 완전히 사라지는 초전도체가 장래 과학기술에 미칠 영향은 실로 엄청난 것이다. 앞으로 금속이나 플라스틱처럼 손쉽게 성형 가공할 수 있는 방법이 개발되면 널리 실용화될

전망이다.

고온 초전도체의 발견이 불러 일으킨 세계적인 센세이션에 가려 비교적 조용히 이루어진 또 하나의 큰 업적은, 지금까지는 거의 불가능하다고 믿어져 왔던 저온 저압 상태에서 다이아몬드 박막 성장을 80년대 초에 성공한 것이다. 다이아몬드는 보석으로서의 가치 이외에도 그 독특한 물성이 갖는 복합적 장점 때문에 산업적으로도 매우 중요한 재료이다. 여기에서는 다이아몬드 박막의 성장기술과 응용의 전망에 대해 기술하고자 한다.

1. 1. 다이아몬드의 구조

Fig.1 에서 보듯이 다이아몬드는 sp^3 의 사면체 결합구조의 탄소가 이루어진 정방형체(cubic)의 결정으로서 lonsdaleite, 흑연, 무정형탄소와 함께 탄소 동소체에 속한다. Lonsdaleite는 물리, 화학적 성질이 다이아몬드와 거의 유사해 hexagonal-다이아몬드라고 불리기도 하지만, 구조 전체에 걸쳐 chair form을 형성하는 다이아몬드와는 달리 (111)면 사이의 결합이 boat form으로 이루어져 있다. 두 가지 물질 모두 비저항이 $1 \times 10^{16} \Omega \text{cm}$ 인 우수한 절연체이다. 한편 흑연은 sp^2 결합구조의 탄소 원자가 육각형 망의 평면구조를 이루며, 인접 평면 간에는 약한 Van der Waals 힘 만으로 결합되어 거리도 5.4 Å으로 멀고, 전기적으로는 도체에 속한다.

천연 다이아몬드는 결정 내에 포함된 불순물의 종류와 함량에 따라 광학 및 전기적 성질이 크게 달라 다음의 4 종류로 구분된다[1]

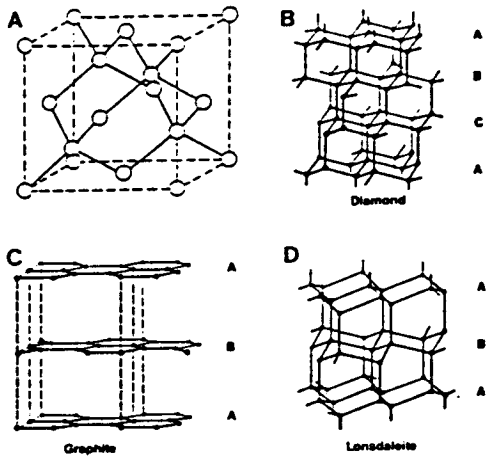


Fig. 1. Unit cell of deamond(A) and lattice structures of the carbon allotropes(B-D).

(1) Type Ia : 약 0.1% 정도의 질소가 포함된 결정으로서 약 98% 이상의 천연 다이아몬드가 이에 속한다. 함유된 질소가 cluster를 형성하여 자외선을 흡수하기 때문에 약 320 nm에서 cut off되며, 열전도도는 9 W/cmK 정도이다. 비저항은 $1 \times 10^{16} \Omega \text{cm}$

이상으로 대단히 크다.

(2) Type Ib : 약 500 ppm 정도의 상자성 질소 원자가 격자 탄소를 치환한 결정으로 고온 고압법으로 합성되는 다이아몬드는 거의 이에 속하지만 천연에는 약 1% 정도 존재한다. 제반 특성은 Type Ia와 비슷하다.

(3) Type IIa : 질소를 거의 함유하지 않은 결정으로서 희귀하게 존재한다. 열전도도가 26 W/cmK로 매우 크고, 225 nm보다 긴 파장의 광을 잘 투과시킨다. 비저항은 Type Ia와 비슷하다.

(4) Type IIb : 질소는 전혀 포함되지 않고 boron이 소량 혼입된 결정으로서 매우 희귀하게 존재한다. boron에 의해 약간 푸른 빛을 띠며, 비저항이 10-1000 $\Omega \cdot \text{cm}$ 정도인 p-type 반도체의 특성을 보인다.

위의 네 종류의 단결정 외에도, 대단히 희귀하지만 (0.2% 이하) 다결정 다이아몬드인 carbonados와 ballas가 있다. Carbonados는 흑연을 소량 포함하고 있으며, ballas는 미소한 단결정들이 공처럼 뭉쳐진 다결정 다이아몬드로서, 이들은 단결정 다이아몬드에 비해 강인하고 내충격성이 강해 주로 공구로 이용된다. 화학증착법에 의해 합성되는 다이아몬드 박막은 carbonados나 ballas와 비슷한 특성을 보인다 [2].

1. 2. 다이아몬드의 물성

다이아몬드는 재료가 갖추어야 할 여러가지 특성, 즉 경도, 열적 및 화학적 안정성, 광투과성, 전기 절연성, 열전도도 등이 우수한 복합적인 장점을 지니고 있어 그 응용 가치가 대단히 큰 이상적인 재료이다. 다이아몬드의 특성과 그에 따른 응용 분야를 Table 1에 나타내었다.

다이아몬드는 Vicker 경도가 10,000 kg/mm²로 모든 물질 중에서 경도가 가장 뛰어나 연마제로 널리 쓰이며, 마찰계수가 낮아 베어링이나 절삭 공구 등에 피복하면 정밀성과 내마모성을 향상시킬 수 있다. 또 열팽창 계수는 작은 반면 열전도도가 금속보다 뛰어나기 때문에 (26 W/cmK로 상온에서는 구리의 5배) 마이크로 웨이브(MW) 발생기나 반도체 소자 등의 heat sink로 응용되기도 한다[3,4]. 다이아몬드는 화학적으로도 매우 안정하여 모든 산에 대한 저항력이 클 뿐만 아니라 산소 분위기가 아니면 내

Table. 1 Properties and Applications of Diamond

Property	Value	Application
Mechanical		
Hardness	10,000 kg/mm ²	Abrasive Coatings for cutting tool and bearing
Coeff. of Friction	0.1 in air 1.0 in vacuum	
Young's Modulus	10.5x10 ¹¹ N/m ²	
Tensile Strength	300 kg/mm ²	
Thermal		Heat sink for MW generator and electronic devices
Conductivity at 298 °K	16~10 W/cmK for Ia, 20~26 for IIa.	
Expansion Coeff.	0.8x10 ⁶ /K	
Debye Temp.	1880 °K	
Electrical		High - speed electronic devices
Resistivity	1x10 ¹⁶ Ω cm	
Mobility : e ⁻	2200 cm ² /secV	
hole	1600 cm ² /secV	
Sat'd e-Velocity	2.7x10 ⁷ cm/sce	
Breakdown	1.0x10 ⁷ V/cm	
Optical		Optical elements, Protective coatings, Electro-optic devices
Band Gap	5.45 eV	
Refractive Index	2.42	
Dielectric Const.	5.5	
Absorption Edge	0.2 μm	
Transparency	visible, IR	

고온성도 매우 좋다. 광학적인 면에서도 다이아몬드의 가치는 매우 크다. 가시광선 및 적외선을 잘 투과(기존의 물질들에 비해 투과 손실이 약 4 order 정도 낮음) 시키기 때문에 다이아몬드의 기계적, 열적, 화학적 안정성 등과 결부되어 거울이나 렌즈 등의 광학재료로 직접 쓰이거나 박막으로 피복하여 보호막으로 이용할 수 있으며, 필터나 반사 방지막으로의 응용도 가능하다. 또한 다이아몬드 자체는 전기적으로 저항이 매우 큰 절연체(비저항: 1×10¹⁶ Ωcm)이지만 적절히 dopong 하면 n- 또는 p-type 반도체가 된다. Band gap (Eg=5.45 eV), hole 이동도, 항복전압 등이 실리콘에 비해 매우 높고 유전율이 낮으며, 붕소(boron) doping 될 경우 푸른 색을 발광하므로 고온 트랜지스터나 광소자로 이용될 수 있다[5-7].

2. 다이아몬드 합성

다이아몬드와 흑연은 같은 탄소 동소체이지만, 1

기압 상온 하에서는 흑연이 다이아몬드에 비해 2.9 KJ/mol 정도 안정하다[8]. 다이아몬드의 밀도는 3.52 g/cm³으로 흑연(2.22 g/cm³)에 비해 높기 때문에 흑연에 압력을 가하면 다이아몬드로의 상변환이 가능하다. Fig. 2에 도시한 탄소의 온도-압력 상태를 보면 약 15,000 기압 하에서는 상온에서도 흑연-다이아몬드 상변환이 가능하다. 그러나 활성화 에너지가 매우 커서 전환률이 낮기 때문에, 실제 공업적으로는 Cr, Fe, Pt 등의 금속 촉매를 이용해 약 2,000 K, 수 만 기압의 고온, 고압에서 상변환을 이용해 제조하고 있다. 이와 같은 고온 고압법은 1955년 General Electric 사에서 처음으로 성공했으며, 1961년 DuPont 사에서는 약 1000 °C에서 shock-wave를 이용해 40 만 기압의 초고압에서 흑연 입자를 직접 다이아몬드로 변환시키는 방법을 개발하였다. 현재 연마제나 절삭기 등 공업적으로 사용되는 다이아몬드의 약 40% 정도가 고온 고압법으로 제조되고 있으며, 품질과 제조 가격 면에서도 천연 다이아몬드와 거의 비슷한 정도이다. 그러나 초고압, 고온을 발생시키고 수용하여야 하기 때문에 엄청난 장치가 필요하며, 또 천연 다이아몬드나 고온 고압법으로 제조되는 다이아몬드는 모두 입자 형태로만 생성되므로 박막으로 제조할 수 있다면 그 응용 범위가 훨씬 다양해질 것이다.

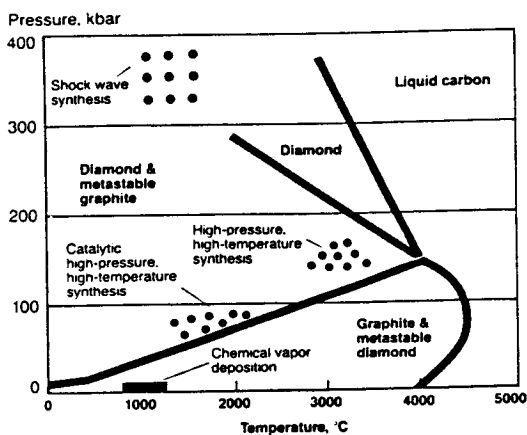


Fig. 2. P-T phase diagram of carbon.

다이아몬드가 흑연에 비해 열역학적으로 불안정

상태인 상온, 상압에서 다이아몬드를 합성하려는 시도는 1910년대부터 계속되어 왔지만[9-12], 본격적인 연구는 1950년대 후반에 이르러 미국과 소련에서 시작되었다. 소련은 Deryagin 등[13-15]은 1965년부터 시작한 연구에서 CCl₄와 CBr₄ 등을 열분해시켜 다이아몬드 결정 위에 다이아몬드를 성장시킴으로써 초기 연구에 큰 공헌을 하였으며, 그와 비슷한 시기에 미국의 Eversole[16]과 Angus 등[17, 18]도 메탄 등을 열분해시켜 다이아몬드 합성에 성공하였다고 보고하였다. 이들은 모두 탄화수소-수소 혼합기체를 1000-1300 °C에서 열분해시켰을 뿐이고 추가로 기체를 활성화시키는 방법을 쓰지 않았기 때문에 증착속도가 1Å/hr 정도로 낮았을 뿐만 아니라, 흑연의 혼입이 심해 증착과 수소에 의한 흑연의 식각 공정을 반복하여야만 하였다.

1970년대에 이르러 Deryagin 과 Fedoseev 등[19]이 기체 활성화 방법을 채택하면서 다이아몬드 합성은 획기적인 발전을 하게 된다. 그들은 CTR(chemical transport reaction)방법과 전기방전에 의해 증착속도가 약 1000 배 증가하여 1 μm/hr에 이르고, 흑연의 혼입이 제거되어 순수한 다이아몬드를 얻었다고 발표하였으며, 처음으로 다이아몬드 이외의

기판 위에 다이아몬드를 성장시켰다. 그들은 다이아몬드 성장을 위해서는 과량의 수소 원자가 필수적임을 밝혔다. 그후 1980년대 초에 일본의 국립 무기재료 연구소(NIRIM)의 연구진은 메탄-수소 혼합기체를 약 2000 °C의 텅스텐 필라멘트로 열분해시키거나, 또는 RF, MW 플라즈마로 여기시키는 다이아몬드 CVD 법을 차례로 시도하고 증착된 물질을 X-선 회절, 전자빔회절(RHEED), Raman 분광법, SEM으로 분석하여 다이아몬드 임을 확인하였다. 이들의 연구는 그 이후 다이아몬드 박막 연구의 기폭제가 되었으며 [20-30], electron-assisted CVD[25] 등도 시도되었다. 최근에는 산소-아세틸렌 불꽃을 이용하거나 DC arc-nozzle을 이용하여 수십 μm/hr 이상의 빠른 속도로 직접 증착하는 방법도 발표되어 공업적인 응용 가능성을 넓혀주었다. [26,27] 이들 방법은 모두 고온 고압법에 비해 장치가 훨씬 간단하고 쉽게 합성이 가능할 뿐만 아니라, 무엇보다도 박막 형태로 넓은 면적을 코팅할 수 있어 그 응용 가치가 매우 크다 하겠다.

현재까지 시험된 합성방법들의 특성, 성장 조건, 장단점을 Table 2에 비교하였으며, 몇 가지 대표적인 장치 그림을 Fig. 3에 보였다.

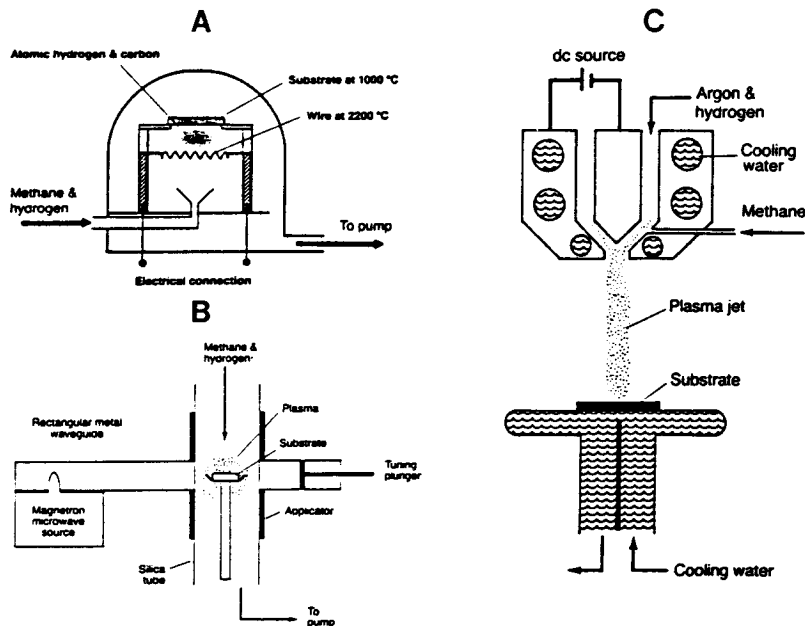


Fig. 3. Schematic drawings of the typical CVD systems : (A) Hot filament CVD, (B) MW plasma CVD, (C) Plasma jet CVD.

Table 2. Comparison of Various CVD Techniques

Processes	Type and Quality of films produced	Usable substrate/ (required nucleation enhancement treat)	Avantages	Limitations
Chemical vapor deposition :				
(1) Hot wire CVD	Very thin(1000-5000 Å) films of diamond, rough and opaque.	Si, Mo(scratching with diamond/SiC to enhance nucleation).	Inexpensive, easy to operate.	High substrate temperature, low rates,(~1 µm/h) difficult to scale up. Film quality not suitable for most of the applications.
(2) Electron assisted CVD	Opaque, rough films showing agglomerations of polycrystalline diamond.	Si and high m.p. metals(none).	Inexpensive. It is possible to obtain higher deposition rates.	Difficult to control, high deposition temperature, unlikely to be acceptable as production process. Film quality unacceptable for most of the optical and electronic applications.
Plasma vapor deposition :				
(1) Microwave assisted CVD	Thin transparent diamond films, rough surface topography.	Si(scratching with SiC may be required).	Cleaner process, easier to control and optimize.	High deposition temperature, low deposition rates which are inherent for this type of process. Rough surface topography may limit optical and electronic applications.
(2) PACVD using hollow cathod	Transparent films.	Si, metals(none).	Possible to obtain films at high rates, external heating during deposition not required.	Difficult to scale up for large-area substrate, control/optimization of film properties yet to be demonstrated.
Physical vapor deposition :				
(1) Ion beam sputte ring	Smooth, transparent i-C film.	Si, and variety of metals(none).	Extremely good operational control, low substrate temperature possible.	Very low deposition rate. Usable only for small area substrates, difficult to synthesize diamond films.
(2) Laser ion beam technique	i-C films, limited data available to comment on film quality.	Si, metals (none).	High deposition rates are possible.	Difficult to scale up to large area, control/optimization of film properties and quality yet to be demonstrated.

3. CVD 다이아몬드의 morphology 및 성장조건

CVD에 의해 합성된 다이아몬드 입자와 박막의 대표적인 SEM 사진을 Fig. 4에 보였다. 입자의 모양을 보면, 6개의 {100} 면과 8개의 {111}면으로 이루어진 cubo-octahedron (A)이 가장 많이 생성되며 성장속도는 수 µm/hr 정도이다. (A) 이외에도 (A)의 쌍정인 twinned cubo-octahedron (B), 5개의 {111}면으로 이루어진 decahedral Wulff-polyhedron (C)과 20개의 {111}면 만으로 이루어진 icosahedron(D) 등의 twinned crystal도 종종 발견된다. 이는 고온 고압법으로 합성된 다이아몬드에서 발견되는 입자 형태와 동일하며, 그 기하학적 모양을 Fig. 4의 (E)-(H)에 도시하였다. 그런데 Fig. 4의 (A)-(D)에서 보듯이 개개 입자의 결정면은 twinning이 없이

깨끗하게 잘 발달되었지만, 입자가 모여 성장된 박막 (I)은 단결정을 이루지 못하고 polycrystal 형태를 보이며 파단면(J)을 보면 그 표면도 매끄럽지 못하다. Fig. 4는 메탄 농도 0.5%의 조건에서 필라멘트 CVD 법으로 합성한 경우인데, 플라즈마 CVD 등 방법을 달리 하여도 거의 유사한 결과를 보인다. 그러나 결정 형태나 결정면의 발달 정도는 성장 조건에 따라 크게 변한다.

3. 1. 분석방법

증착물이 다이아몬드임을 확인하는 방법으로는 다음 3가지 분석법이 주로 사용된다.

(1) 광학, 또는 전자현미경: 결정의 모양과 크기를 직접 관찰하며, 결정면의 발달 정도와 twinning을 확인하고 또 파단면으로 두께를 측정할 수 있다.

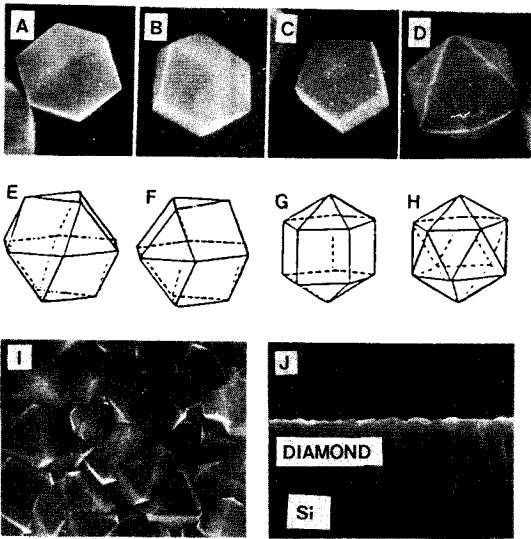


Fig. 4. SEM micrographs showing the diamond particles and film : (A) & (B) cubo-octahedron, (B) & (F) twinned cubo-octahedron, (C) & (G) decahedral Wulff-polyhedron, (D) & (H) icosahedron, (I) film, (J) cross-sectional view.

(2) X-선, 또는 전자 회절법 : 증착물 중 추가결정의 회절피크 위치로부터 다이아몬드, 흑연, lonsdaleite의 구분이 가능하며, 격자상수와 우선 성장방위에 대한 정보를 얻을 수 있다.

(3) Raman 분광법 : 다이아몬드(sp³ 결합구조)와 비다이아몬드 탄소(주로 sp²)의 특성피크가 각각 다른 위치에서 나타나므로 증착물이 다이아몬드인지의 여부를 가장 확실히 알 수 있다. 또한 비다이아몬드 상의 Raman 산란 단면적 다이아몬드상에 비해 약 50 배 정도 크기 때문에 [27] 비다이아몬드상이 소량 혼입되어 있어도 쉽게 검출되어 결정성을 확인할 수 있다. 전형적인 예를 Fig. 5에 보였다.

3. 2. 기판 표면처리

단결정 실리콘 wafer 처럼 표면 결함이 적은 기판 위에 다이아몬드를 성장시킬 경우에는 핵생성이 잘 일어나지 않기 때문에 다이아몬드가 기판 표면에 여기저기 고립된 입자 형태로만 성장할 뿐 박막을 형성하지 못한다. 따라서 핵생성 확률을 높여주기

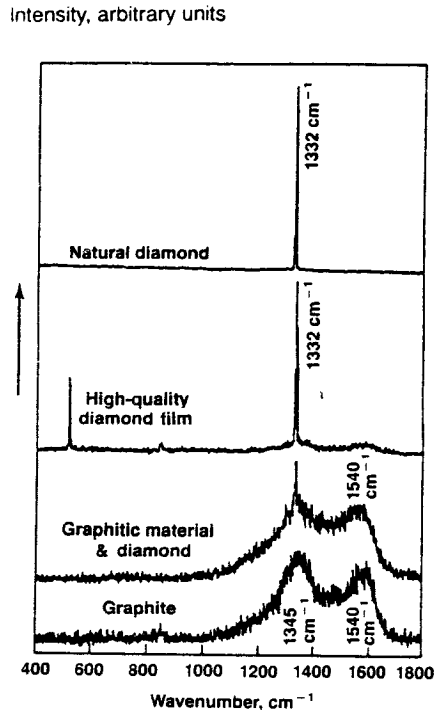


Fig. 5. Typical Raman spectra of various CVD diamonds and graphites(secondary peak at 520 cm⁻¹ is due to Si substrate).

위해 기판 표면처리가 필요하며, 널리 쓰이는 표면처리 방법으로는 다이아몬드, SiC 등 경도가 큰 입자를 기판 표면에 직접 마찰시키거나, 기계적 진동이나 초음파를 이용해 충돌시키는 방법 등이 있다.

표면처리 효과의 예를 Fig. 6에 보였다. 필라멘트 CVD에서 Si 기판을 이용한 경우로서, 그림 중 아랫부분만을 SiC 입자로 표면처리한 후 합성 실험을 행한 결과인데 표면처리의 효과를 극명하게 보여준다. 또 국부적 표면처리를 통해 원하는 부분에서만 핵생성이 가능하도록 하는 SENTAXY(Selective Nucleation Epitaxy) 기법[28,29]도 발표되었다. 이는 다이아몬드의 초기 핵생성 과정이 전적으로 표면 결함에 의존함(defect-controlled nucleation)을 의미한다. 현재까지 결과로는 Si, SiO₂, Al₂O₃ 나 W, WC, Mo, Ta 등의 기판에는 박막 성장이 용이하지만 기타 금속이나 스테인레스스틸 등의 기판 위에는 잘 증착되지 아니하고 있다.

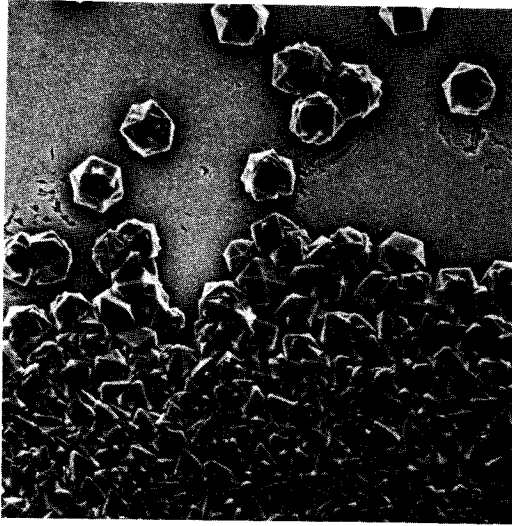


Fig. 6. SEM micrographs showing the effect of substrate pretreatment Top : particles grow on untreated Si, Bottom: films depositing on Si treated with SiC particle.

3. 3. 기체의 영향

다이아몬드 합성에는 메탄-수소 혼합기체가 가장 많이 사용되지만, 메탄 이외에도 탄소를 포함하는 유기화합물은 모두 가능하다. 탄화수소의 경우 다이아몬드의 성장속도 및 morphology는 기체의 결합구조(sp³, sp², sp 등)와는 거의 무관하고 단지 성장계 내의 탄소/수소 원자비에 의존하여, 메탄 1%와 부탄 0.25%의 결과가 비슷하게 나타난다[23]. 또한 메탄올, 아세톤 등 산소를 포함하는 유기화합물을 사용하면 증착속도가 빨라지며 결정면의 발달도 향상되었다는 보고도 있으며[31], 최근에는 CO와 수소를 사용하여 MW CVD 방법으로 다이아몬드를 합성한 결과도 보고되었다[32].

3. 4. 증착조건에의 영향

증착 조건이 변하면 증착속도 뿐만 아니라 결정면의 발달 정도도 현저히 달라진다. 한가지 예로 다른 증착조건은 모두 동일하게 고정시키고 메탄 농도만을 0.5-10%까지 변화시킨 경우의 SEM 사진을 Fig. 7에 보였다. 메탄의 농도가 낮은 경우에는 입자가 전형적인 합성 다이아몬드의 결

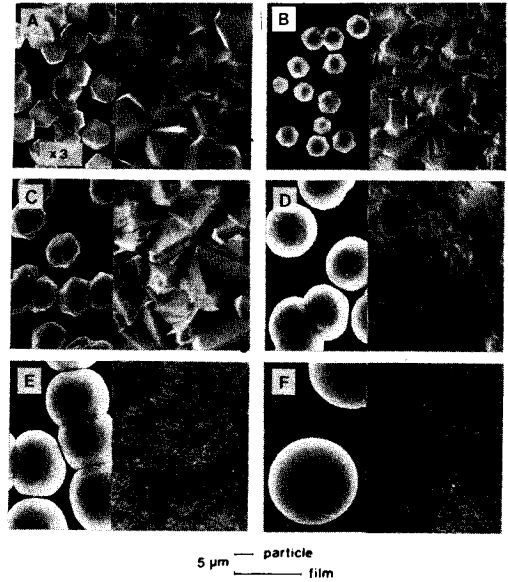


Fig. 7. SEM micrographs showing the effect of methane concentration. Left: particles grown on untreated Si Right: films deposited on Si treated with SiC particles. (flow rate:100 sccm, pressure:20 torr, W:2200 °C, Si:900°C, W-Si:6 mm, rxn time:2 hr).(A) 0.5, (B) 1, (C) 2, (D) 3, (E) 5, (F) 10%.

정형태를 보이며, 박막에서도 결정면이 깨끗하게 발달되었다. 그러나 메탄 농도가 증가함에 따라 입자의 크기(이는 증착속도와 같은 경향)는 커졌지만 결정면의 발달 정도, 즉 결정성이 현저히 나빠져 메탄 3% 이상에서는 다이아몬드 결정형태를 보이지 않고 구형으로 성장함을 볼 수 있다. 기판 온도도 중요한 변수의 하나로서 다이아몬드 증착의 최적 온도는 800-900 °C 정도이며, 그 영역을 벗어나면 결정성과 증착속도가 모두 나빠진다. 그 외에도 기체 활성화 방법과 그 정도, 기체의 압력, 유량, 기체 이동속도 등 여러가지 변수가 있으며, 각각의 영향은 매우 다양한 양상으로 나타난다. 따라서 각 변수의 영향을 이해하고 최적조건을 확립하는 것은 실제 응용을 위해서도 매우 중요한 일이다.

CVD 다이아몬드의 증착속도는 기판에 도달하는 탄화수소 활성종의 flux에 의존한다. 한편 결정성은

기판 표면에서의 [탄화수소 활성종]/[수소원자] 비에 의해 좌우되며 그 비는 CVD 에 의한 다이아몬드 증착반응에서의 과포화도(supersaturation ratio)와 동일한 의미를 갖는다. 따라서 여러 가지 증착 조건이 결과적으로 위의 2 가지 요인에 어떠한 영향을 주는지를 고려한다면 모든 결과를 일관성있게 설명할 수 있으며, 또 결과를 예측하고 조절할 수도 있다 [34].

3. 5. 산소나 물의 혼입

산소를 포함하는 유기화합물을 사용하는 경우와 마찬가지로, 메탄-수소 혼합기체에 산소나 물을 소량 혼입하면 결정성이 개선되는데 이는 O 나 OH 라디칼이 비다이아몬드 상에 대한 식각 효과를 증대시키기 때문으로 알려져 있다[24,25]. Fig. 8 에 그 예를 보였다. Raman 분석 결과, 메탄 2%의 경우에는 다이아몬드 피크 외에도 상당량의 비다이아몬드 상이 존재하였지만, 물을 1.5% 혼입하면 비다이아몬드 상이 거의 제거되고 순수한 다이아몬드로 성장하였음을 알 수 있다. 물을 혼입한 경우의 SEM 사진과 Fig. 7(C)를 비교하여도 그 효과를 쉽게 확인할 수 있다.

3. 6. Morphology와 Defect

CVD 다이아몬드는 Polycrystal 의 형태로 증착되기 때문에 여러 결정면이 노출되어 성장한다. Fig. 4 에 보인 바와 같이 CVD 다이아몬드 결정은 대부분 표면 자유에너지가 낮은 정사각형의 {100} 면과 정삼각형의 {111} 면으로 이루어져 있는데, 증착조건에 따른 두 결정면의 변화를 SEM 사진으로부터 확인할 수 있다. Kobashi 등[36]은 MW 플라즈마에 의한 실험에서 메탄 농도가 0.4% 이하인 경우에는 {111} 면이 1000 °C보다 높거나 메탄 농도가 높은 경우에는 주로 {100} 면이 생성되었다고 발표한 바 있다. 한편 Matsumoto 등 [20]은 기판 온도를 증가시키면 다이아몬드 결정의 {100}/{111} 면적비가 증가하였다고 밝혔고, Spitsyn 등 [33]은 기판 온도 800 °C에서는 octahedron 이, 1000 °C에서는 Cubo-octahedron 이 생성되었으며 온도를 더 높이면 cube 가 생성되리라고 예측하였다. 그러나 Haubner 와 Lux[38]는 MW 플라즈마 실험에서 메탄 0.3% 이하, 기판 온도 600°C, 중간 정도의 플라즈마 출력

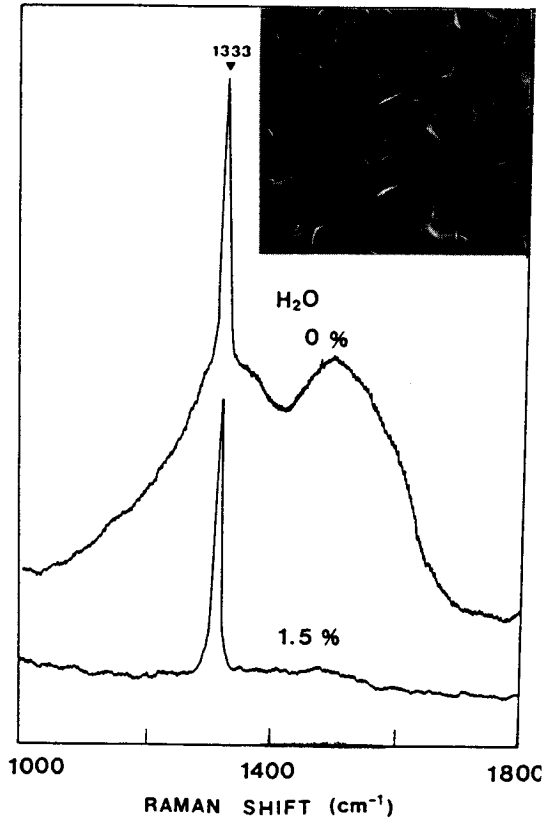


Fig. 8. Raman spectra showing the effect of water addition (same as in Fig. 7. except CH₄ 2%).

영역에서는 cubo-octahedron 이, 기판 온도 750-800 °C에서는 {111} 면이 주로 발달하였다고 보고하여 앞에 열거한 보고들에서의 경향과는 다른 결과를 보였다.

이와 같은 변화는 결정면의 우선성장방위(preferred orientation)로도 나타나며, X-선 회절분석으로부터 확인할 수 있다. 증착조건의 변화에 따라 결정면의 발달이 개선된 박막이 증착되는 경우에는 {111} 면이, 결정성이 나빠지는 경우에는 {220} 면이 기판 표면에 평행하게 배열되어 우선성장하였다(다이아몬드는 정방정계에 속하여 {100} 면의 회절은 systematic absence 에 해당하여 나타나지 않음). 한 예로 메탄 농도를 변화시킨 경우 (Fig. 7 참고), 결정면이 비교적 잘 발달된 메탄 1% 이하의 농도에서는 {111} 면이, 결정면이 거의 발달되지 않은 메탄

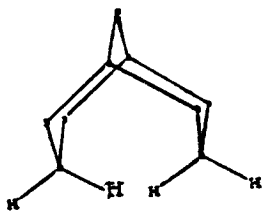
3% 이상의 농도에서는 {220} 면이 우선성장하였다.

CVD 다이아몬드는 대단히 큰 과포화도 조건에서 결정성장이 진행되기 때문에, 비록 SEM 사진 상 결정면이 깨끗하게 발달된 경우에도 결정 내에 stacking fault, dislocation, twinning 등의 많은 defect를 포함하고 있음이 TEM으로 관측된다. Kawarada 등 [32]은 cathode luminescence 분석을 통해, {100} 면은 균일하게 밝은 빛을 발하는 반면 {111} 면에서는 발광이 defect에 의해 quenching 되는 사실로부터 그러한 defect가 주로 {111} 면에 존재함을 보였다. Defect는 비록 그 밀도가 낮다 할지라도 다이아몬드의 전기적, 열적 성질에 대한 큰 영향을 미치므로 응용을 위해서는 세심한 조절이 필요하다 하겠다.

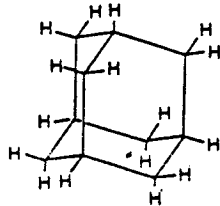
4. 결정성장의 반응기구

4. 1. 수소 원자의 역할

다이아몬드가 흑연에 비해 열역학적으로 불안정한 온도, 압력 영역에서 어떻게 다이아몬드의 핵생성과 성장이 가능한가 하는 것은 매우 흥미로운 문제이다. 현재까지 이 문제에 대해 증명된 바는 없지만, 한 가지 분명한 것은 초기 핵이 생성되고 반응속도론적인 요인에 의해 성장된 다이아몬드는 높은 상변화 에너지 장벽 때문에 준안정상태로 남는다는 점이다. 초기 핵의 실체로서 다이아몬드와 유사한 구조를 갖는 bicyclo [3, 3, 1]nonane [30]과 adamantane [49]이 제안되어 있는 정도이다.



Bicyclo [3, 3, 1] nonane



Adamantane

핵생성과 성장 과정에서 수소 원자의 중요성은 다이아몬드 연구 초기부터 인식되었으며 [14,39], 아래와 같은 역할을 수행하는 것으로 받아들여지고 있다.

(1) 다이아몬드 표면의 sp^3 결합구조 유지 : 다이아몬드 표면의 sp^3 탄소의 dangling bond는 900-1000°C에서 sp^2 평면 구조의 흑연으로 재배열된다고 알려져 있다 [40,41]. 그러나 과량으로 존재하는 수소 원자와 결합하여 sp^3 결합 구조를 유지할 수 있어 흑연의 생성이 억제된다.

(2) 비 다이아몬드 상에 대한 선택적 식각(selective etching) : 수소 원자의 비다이아몬드에 대한 반응성이 다이아몬드에 대한 반응성보다 훨씬 커서 증착물 중 비다이아몬드 상을 선택적으로 제거한다. Deryagin 등 [14]은 “수소 원자는 비다이아몬드 상에 대한 solvent”라고 하였으며, Angus 등 [18]은 약 1000°C의 수소 분위기에서 다이아몬드와 흑연의 식각 속도를 측정하여 흑연이 약 500 배 정도 빠른 속도를 보였다고 밝혔다.

(3) 표면 활성화 : 증착물의 표면 탄소는 거의 모두 수소와 결합되어 있다. 따라서 증착이 계속 진행되기 위해서는 표면 활성화(탈수소반응)가 일어난 후 기상의 활성종이 결합하는 과정이 반복되어야 하는데, 기상의 수소 원자에 의해 표면이 쉽게 활성화된다.

4. 2. 활성종 및 성장 반응기구

기상 반응으로 생성되는 여러가지 탄소 활성종 중에서 다이아몬드 표면에 추가되어 성장을 지속시키는 활성종으로는 C_2H_2 와 CH_3 라디칼이 제안되어 있다. 간단한 필라멘트 CVD의 경우, 압력 20 torr, 온도 2500°K에서 메탄 1%-수소 혼합기체의 평형계산 결과를 예로 들면, H_2 (85.2%), H (14.2%), C_2H_2 (0.36%), C_2H (0.09%), CH_2 (0.0005%), CH_4 (0.0002%) 순의 조성을 보인다. 즉 공급된 메탄의 79%가 C_2H_2 로, 20%가 C_2H 로 존재하며 [34], 실제 기관 위치에서의 조성을 질량 분석기로 측정할 경우에도 C_2H_2 가 가장 많이 검출되었다 [42]. 그러나 실제로는 비평형 상태에서 반응이 진행되며, 또 플라즈마 CVD에서는 이온과 전자가 관여되기 때문에 기체 조성으로부터 활성종을 단정하기는 어렵다.

대표적인 반응기구로서 Spear와 Frenklach [47]와 Huang 등 [48]은 C_2H_2 를, Harris [30]은 CH_3 라디칼을, Tsuda 등 [46]은 CH_3^+ 이온을 활성종으로 가정하여 다이아몬드 결정성장 반응기구를 제안하고 있다.

5. 응용의 전망

서론에서 언급한 바와 같이 다이아몬드는 재료로서의 우수한 장점을 지니고 있으므로, 각 특성에 따라 그 응용 분야는 무한히 넓다 해도 과언이 아니다. 여기서는 현재 진행되고 있는 몇 가지 예와 그 전망을 살펴보겠다. 먼저 절삭용 공구의 경우 순도가 결정성이 크게 요구되지 않기 때문에 경도가 큰 박막이 공구 표면에 견고하게 증착되면 간단하게 응용될 수 있으며, 이 경우에는 DLC (diamondlike carbon) 필름 정도라도 가능하다. 그러나 적정 증착 온도가 높아 절삭 재료의 강도가 변하는 점이 문제이다. 따라서 일본의 Mitsubishi Metal 사에서는 silicone nitride와 silicone aluminium oxynitride 등 고온에서도 강도가 변하지 않는 절삭용 재료에 다이아몬드 박막을 증착시켜 시판을 시도하고 있다.

현재 시판되는 것으로는 고음역용 스피커 격막을 들 수 있다. 보통 스피커는 고주파수 영역에서 왜음(distortion)이 발생하는데 다이아몬드 박막을 증착시키면 그 영역을 훨씬 높일 수 있어 일본의 Sumimoto사와 JVC사, 미국의 Kenwood사에서 고가의 audio 용으로 제작하고 있다. 또 일본의 Fujitsu 연구소에서는 MW 발생기나 반도체 회로 등 열이 많이 발생하는 부품의 heat sink를 플라즈마 jet CVD로 4x6x1 mm³ 크기로 제작하였으며 곧 시판될 예정이다. Ono 등 [4]의 보고에 따르면 메탄 농도 0.1%의 조건에서 증착되는 박막의 열전도도는 약 10 W/Kcm로 Type Ia 천연 다이아몬드와 비슷한 값을 보인다. 이 경우 불순물이 소량 혼입되어도 phonon scattering에 의해 열전도도가 급격히 감소하기 때문에 높은 순도를 요한다. 최근 ¹²C의 순수 동위원소로 박막을 제조하여 열전도도를 50% 이상 증가시킨 바 있다.

앞으로 다이아몬드 박막 기술이 가장 많이 응용될 분야는 반도체 소자 분야이다. 다이아몬드의 내고온성이 실리콘에 비해 5배나 뛰어나고, 전자와 hole의 이동도가 크기 때문에 고온 및 고속 소자로 이상적인 재료이다. B나 P로 각각 p-type 또는 n-type doping이 가능하며, 실제 Schottkey diode, bipolar 및 783°K에서도 작동하는 point contact transistor가 시제되었다. 또 최근에는 B-doping된 다이아몬드로 청색을 발하는 electro-luminescence device와, 효율이 매우 낮지만 청색 레이저가 제작

되어 앞으로 광소자 분야에 대한 응용도 기대되고 있다.

이처럼 현재까지는 절삭공구나 광학재료의 보호막과 고음역 스피커 등에 국한되고 그 양도 매우 미약하지만 점차 증가 추세에 있으며 특히 반도체 재료로의 응용이 급증하리라는 전망이다(Fig. 9 참고).

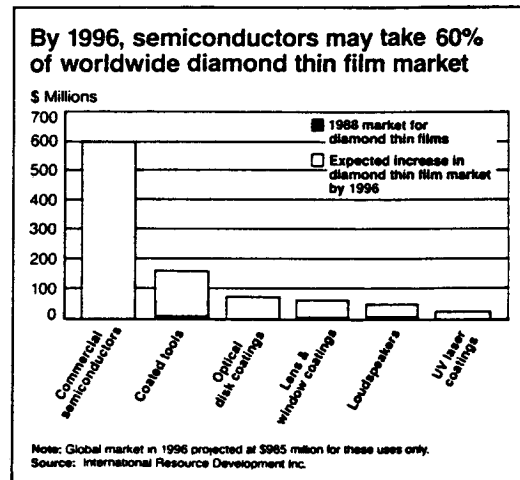


Fig. 9. Expected market for diamond thin film[2].

이상으로 최근 연구가 활발히 진행되는 다이아몬드 박막 제조법과 그 응용 전망에 대해 간략히 기술하였다. 그러나 다이아몬드 박막 기술을 상업적으로 이용하기 위해서는 다음과 같은 문제점을 해결해야만 한다. (1) 100 $\mu\text{m/hr}$ 이상의 빠른 증착속도, (2) 넓은 면적에 균일하고 견고하게 증착되게 하는 일, (3) 적정 증착온도를 현재의 800-900°C보다 크게 낮추는 일, (4) 기판 표면처리 없이도 핵생성 속도를 높이는 일, (5) 고순도의 단결정 생성 등이 그것이다. 그러나 위에 열거한 모든 점을 해결해야만 응용의 길이 열리는 것이 아니며, 응용하고자 하는 목적에 부합되는 점만을 개선하면 된다 하겠다. 또한 재료로서 다이아몬드가 가지는 매력과 현재 전세계적인 연구 상황으로 미루어 볼 때 이와 같은 문제점은 조만간 해결되리라 여겨진다.

한가지 덧붙일 점은 CVD 다이아몬드의 핵생성과 결정성장 반응기구가 아직은 명확히 밝혀지지 않아 이에 대한 기초 연구도 응용기술의 개발과 더불어

충실히 수행되어야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. J. E. Field, "Properties of Diamond", p 642, Academic Press, New York (1979).
2. P. K. Bachmann and R. Messier, *Chem. & Eng. News*, May 15, 24 (1989).
3. R. Berman, "Properties of Diamond", ed. by J. E. Field, Academic press, New York (1979).
4. A. Ono, T. Baba, H. Funamoto, and A. Nishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 25, L808 (1986).
5. J. F. Prins, *Appl. Phys. Lett.*, 41, 950 (1982).
6. M. W. Geis, D. D. Rattman, D. J. Ehrlich, R. A. Murphy, and W. T. Lindley, *IEEE Electron Device Lett.*, EDL-8, 341 (1987).
7. G. S. Gildenblat, S. A. Grot, C. R. Wronski, A. R. Vadzian, T. Badzian, and R. Messier, *Appl. Phys. Lett.*, 53, 586 (1988).
8. F. A. Cotton and G. Wikinson, "Advanced Inorganic Chemistry", p 356, John Wiley & Sons, New York, (1980).
9. W. von Bolton, *W. Electrochem.*, 17, 971 (1911).
10. O. Ruff, *W. Anorg. Allg. Chem.*, 99, 145 (1917).
11. G. Tammann, *ibid.*, 115, 145 (1921).
12. D. P. Meller, *J. Chem. Phys.*, 15, 525 (1947).
13. B. V. Deryagin, B. V. Spitsyn, L. L. Builov, A. A. Klochkov, A. E. Gorodetskii, and A. V. Smilyanimov, *Sov. Phys. Dokl.*, 21, 676 (1976).
14. B. V. Deryagin and D. V. Fedoseev, "Growth for Diamond and Graphite form Gas Phase", Nauka, Moscow (1977).
15. B. V. Deryahin and D. V. Fedoseev, *Bull. Academy Sci. USSR., Div. Chem. Sci.*, 1106 (1979).
16. W. G. Eversole, U. S. Pat. No. 3030 188, Apr. 17. (1962).
17. J. C. Angus, H. A. Will, and W. S. Stanko, *J. Appl. Phys.*, 39, 2915 (1968).
18. S. P. Chayhan, J. C. Angus, and N. C. Gardner, *ibid.*, 47, 4746 (1976).
19. B. V. Deryagin and D. B. Fedoseev, *Sci. Qm.*, 233, 102 (1975).
20. S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, and N. Setaka, *J. Mater. Sci.*, 17, 3106 (1982).
21. M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, and N. Setaka, *J. Cryst. Growth*, 62, 642 (1983).
22. Y. Saito, S. Matsuda, and S. Nogita, *J. Mater. Sci. Lett.*, 5, 565 (1986).
23. Y. Sato, M. Kamo, and N. Setaka, Proceedings of 8th International Symposium on Plasma Chemistry, p 2446, Tokyo, (1987).
24. A. Sawabe and T. Inuzuka, *Thin Solid Films*, 137, 89 (1986).
25. K. Kitahama, K. Hirata, H. Nakamatsu, S. Kawai, N. Hujimori, T. Imai, H. Yoshino, and A. Doi, *Appl. Phys. Lett.*, 49, 634 (1986).
26. Y. Tzeng, C. Cutshaw, R. Phillips, T. Srivinyunon, A. Ibrahim, and B. H. Loo, *Appl. Phys. Lett.*, 56, 134 (1990).
27. K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada, and N. No-shono, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 52, 437 (1988).
28. N. Wada and A. Solin, *Physica B*, 105, 353 (1981).
29. T. Inoue, H. Tachivana, K. Kumagai, K. Miyata, K. Nishimura, K. Kobashi, and A. Nakaue, *J. Appl. Phys.*, 67, 7329 (1990).
30. S. J. Harris, *Appl. Phys.*, 67, 7329 (1990).
31. I. Watanave and K. Sugata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, 1397 (1990).
32. H. Kawarada, Y. Yokota, Y. Mori, A. Tomiyana, J. S. Ma, J. Wei, J. Suzujki and A. Hiraki, *Vacuum*, 41, 885 (1990).
33. B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov and B. V. Deryaguin, *J. Cryst. Growth*, 52, 219 (1981).
34. 서문규, Ph. D. Thesis, 서울대학교 (1990).
35. T. Kawato and K. Kondo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, 1429 (1987).
36. K. Kobashi, K. Nishimura, K. Miyata, Y. Kawate, J. Glass, and B. Williams, *Phys. Rev. B*, 23, 531 (1988).
37. A. R. Badsian, T. Badzian, R. Roy, R. Messier, and K. E. Spear, *Mater. Res. Bull.*, 23, 531 (1988).
38. R. Haubner and B. Lux, *Int. J. Refract. Hard Mat.*, 6 (1987).
39. A. R. Vadzian and R. C. DeVeries, *Mat. Res. Bull.*, 23, 385 (1988).

40. B. B. Pate, *Surf. Sci.*, **165**, 83 (1986).
41. J. J. Lander and J. Morrison, *ibid.*, **4**, 241 (1966).
42. H. Suagi, H. Kojima, A. Ishida, and H. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1605 (1988).
43. S. J. Harris, *J. Appl. Phys.* **65**, 3044 (1989).
44. H. Sugai, H. Kojima, a. Ishida, and H. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 2616 (1990).
45. Y. Mitsuda, K. Tanaka, and T. Yoshida, *J. Appl. Phys.*, **67**, 3604 (1990).
46. M. Tsuda, M. Nakajima, and S. Oikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5780 (1986).
47. M. Frenklach and K. E. Spear, *J. Mater. Rev.*, **3**, 136 (1988).
48. D. Huang, M. Frenklach, and M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.* **92**, 6379 (1988).