

고온 필라멘트 다이아몬드 CVD에서 기체유동변수가 결정성장에 미치는 영향

서문규* · 이지화

서울대학교 공업화학과

*청주대학교 화학과

(1993년 9월 10일 접수)

Effects of Gas Flow Variables on the Crystal Growth of Diamond in Hot Filament-Assisted CVD

Kyu Seomoon* and Jihwa Lee

Dept. of Chemical Technology, Seoul National University

*Dept. of Chemistry, Chongju University

(Received September 10, 1993)

요 약

고온 필라멘트 CVD의 방법으로 1% 메탄-수소 혼합기체를 이용하여 900°C의 Si(100) 기판에 다이아몬드 필름을 증착하였다. 다양한 유량(30~1000 sccm), 압력(2.5~300 Torr), 필라멘트-기판 거리(4~15 mm) 조건에서 증착을 행하고, 필름의 특성을 SEM, XRD, Raman 분광법으로 분석하였다. 유량이 증가하면 필름의 성장속도는 커지나 결정성은 오히려 저하되었다. 거리가 멀어질 경우에는 성장 속도와 결정성이 모두 저하되었다. 한편, 압력 변화의 경우 성장 속도는 10 Torr에서 2.6 $\mu\text{m/hr}$ 로 최대이고, 결정성은 50 Torr 근처에서 가장 좋았으며, 최적 조건이 존재함을 보였다. 관측된 경향을 유속에 따른 열분해 반응의 효율과 경계층을 통한 질량 이동의 관점에서 해석하였다.

ABSTRACT

Hot filament-assisted CVD was carried out to deposit diamond films on Si(100) substrate at 900°C using a 1% CH₄-H₂ mixture gas. Deposition was made at various conditions of mass flow rate of the feed gas (30~1000 sccm), pressure (2.5~300 Torr), and filament-substrate distance (4~15 mm), and the deposited films were characterized by SEM, XRD, and Raman spectroscopy. As the flow rate increases, the growth rate also increased but the crystallinity of the film was degraded. A longer filament-substrate distance simply caused both the growth rate and the crystallinity to become poorer. On the other hand, the pressure variation resulted in a maximum growth rate of 2.6 $\mu\text{m/hr}$ at 10 Torr and the best film quality around 50 Torr, exhibiting an optimum condition. The observed trends were interpreted in terms of the flow velocity-dependent pyrolysis reaction efficiency and mass transport through the boundary layer.

1. 서 론

다이아몬드는 재료가 갖추어야 할 여러가지 특성을 고루 지닌 이상적인 물질로서 공업적인 이용 가치가 대단히 큰 물질이다¹⁾. 지난 80년대 기상으로부터 다이아몬드 필름을 성장시키는 기술이 개발되어 관심을 모으고 있다^{2,3)} 1기압 이하의 압력에서 메탄-수소 혼합기

체를 활성화시킨 후, 약 900°C의 기판에 다이아몬드를 필름 형태로 증착시키는 방법이 그것이다. 기체 활성화의 에너지원으로는 플라즈마, 열 필라멘트, 산소-아세틸렌 불꽃 등 다양한 방법이 쓰이고 있으며, 메탄 이외의 다른 유기화합물로도 가능하다^{4,5)}.

열역학적으로 흑연이 안정한 온도, 압력 범위에서 다이아몬드가 합성되는 이유는 반응속도론적 요인과 수소

원자의 역할로 받아들여지고 있다^{6,7)} 그러나 다이아몬드가 성장되는 반응기구나 성장을 주도하는 활성종에 대해서는 아직 명확히 밝혀지지 않았으며, 베틸 라디칼⁸⁾ 또는 아세틸렌⁹⁾을 중심으로 몇 가지 가설이 제안되어 있는 상태이다. 현재 다이아몬드 CVD에 대한 연구 동향은 활성종이나 결정성장 과정을 규명하기 위한 기초 연구도 이루어지고 있지만, 재료로서 다이아몬드가 가지는 매력 때문에 절삭공구, 광학렌즈 등의 hard coating, 고출력 소자의 heat sink, 고온 반도체 소자 등의 공업적인 응용으로 나아가고 있다^{10,11)}. 그러나 반응 조건에 의한 변화를 이해하고 최적 조건을 확립하는 것은 실제 응용에 있어서도 매우 중요한 일이다.

본 연구에서는 열 필라멘트법에 의한 다이아몬드 합성에서 유입 기체의 총유량, 반응 압력 및 필라멘트-기판 사이의 거리 등이 증착속도와 결정성에 미치는 영향을 조사하였다. 얻어진 결과를 기체 이동속도에 따른 열분해 효율과 경제성을 통한 질량이동 속도의 관점에서 설명하였으며, computer simulation으로 구한 열평형 조성과 결부시켜 고찰하였다.

2. 실험

실험에 사용한 장치는 다이아몬드 CVD의 여러 변수들을 각각 독립적으로 조절할 수 있도록 제작하였으며, 개략도와 그 중심 부분을 Fig. 1에 나타내었다. 내경 6.5 cm, 길이 70 cm의 석영관 중앙에 7×20 mm²의 Si(100) 기판을 두고, 그 바로 앞에 직경 0.5 mm, 길이 9 cm의 텅스텐 필라멘트(6회전, 코일직경 5 mm, 길이 8 mm)를 설치하여 실험을 수행하였다. 재현성있는 실험을 위해 필라멘트는 다이아몬드 성장과 동일한 조건에서 5시간 이상 agmg시킨 후 사용하였다. 필라멘트의 복사열 및 기체의 열전달만으로도 기판이 녹을 정도로 가열되므로 기판 온도를 독립적으로 조절하기 위해서 기판 지지대에 냉각수를 흘려 기판 온도를 충분히 낮춘 후, 기판에 직류 전류를 흘려 주어 원하는 온도로 조절할 수 있도록 하였다. 필라멘트와 기판의 온도는 광학오온계(Shimadzu Type OPD)로 측정하였다. 이때 복사 계수에 대한 보정은 하지 않았다. 필라멘트의 복사 간섭에 의해 기판 온도 측정이 영향을 받기 때문에, 필라멘트가 완전히 가려지도록 기판 뒷면을 거울을 통해 측정하였다. 그러나 기판 중앙에 비해 양쪽 끝(냉각수가 순환되는 기판 지지대와 접하는 부분)이 약 100C 정도 낮은, 불균일한 온도 분포를 보이므로 기판의 온도는 중앙 부분을 기준으로

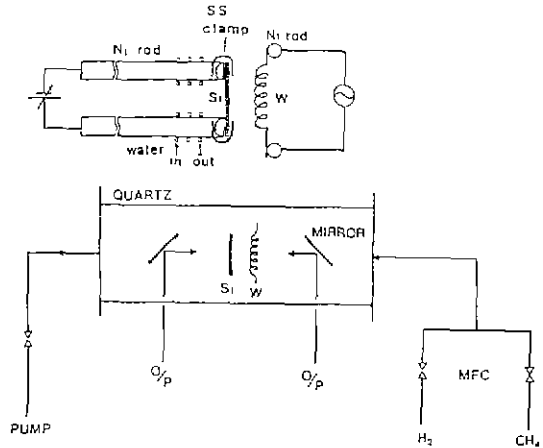


Fig. 1. Schematic diagram of the filament CVD system.

Table 1. Experimental Conditions

Parameter	Range
Methane in H ₂	1%
Total Flow Rate	30~1000 sccm
Pressure	2.5~300 Torr
Filament Temp.	2200°C
Substrate Temp.	900°C
W-Si Distance	4~15 mm

조절하였다.

실험의 주요 반응조건을 Table 1에 나타내었다. 모든 기체는 MFC(Edwards 1605)를 통해 공급했으며, 유량과 압력을 각각 독립적으로 조절하기 위해 배기관에 조절 밸브를 두었다. 압력은 capacitance manometer(Okano VD-76A)를 이용해 측정하였다. 다이아몬드를 박막 형태로 증착시키기 위해서는 기판 표면 처리가 필수적인데, 본 연구에서는 SiC 입자(#24)를 기계적으로 진동(분당 약 2800회)시켜 기판과 충돌하는 방법으로 표면을 활성 화시켰다¹²⁾. 이때 기판의 중앙에 2×2 mm²의 스카치 테이프를 붙여 그 부분의 표면처리를 방지하고, 증착 반응 후 표면 처리되지 않은 부분에서 생성되는 고립된 입자와 표면 처리된 부분에 증착된 박막의 모양을 각각 관찰할 수 있도록 하였다. 표면 처리된 기판은 아세톤 용액 내에서 10분간 초음파 세척하여 실험에 사용하였다.

SEM을 이용해 증착된 박막의 morphology와 증착속도(파단면)를 측정하였고, XRD 및 Raman 분석을 통해 결정성을 확인하였다.

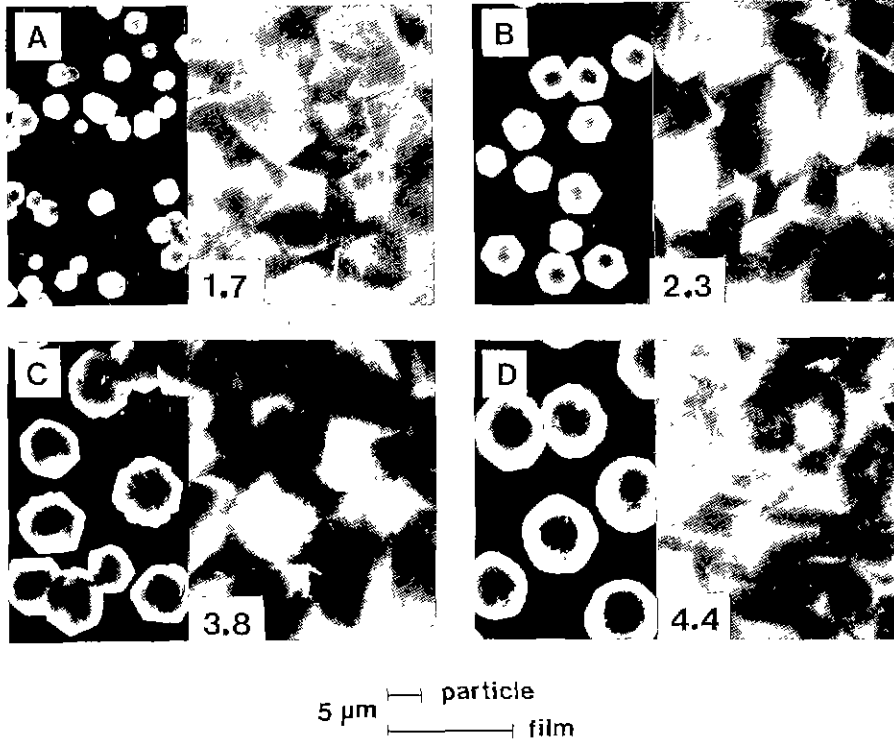


Fig. 2. SEM images of the diamond films deposited at various gas flow rates (Numbers represent the growth rate; $\mu\text{m/hr}$).
 (A) 30 sccm (B) 100 sccm (C) 300 sccm (D) 1000 sccm

3. 결 과

3.1. 유입 기체 총유량의 영향

Fig. 2는 필라멘트-기판 거리를 6 mm, 압력을 20 Torr로 고정시키고 기체의 유량을 30~1000 sccm으로 변화시켜 2시간 동안 합성한 결과의 SEM 사진이다. 그림 중 왼쪽은 표면 처리하지 않은 부분으로서, 핵생성 밀도가 낮아 고립된 입자로만 성장하였다. 오른쪽은 표면 처리한 부분에 증착된 필름의 모양이며, 필름 아래 부분의 숫자는 증착속도를 의미한다. 30 sccm으로 유량이 낮은 경우에는, 증착속도는 1.7 $\mu\text{m/hr}$ 로 비교적 낮았지만, 주로 cubo-octahedron 형태의 전형적인 다이아몬드 입자로 성장하였고 필름에서도 결정면이 깨끗이 발달되었다. 유량이 증가함에 따라 결정면에 twinning이 일어나기 시작하며, 1000 sccm의 경우 필름에서는 결정면이 부분적으로 보이지만, 입자의 전체적인 형태는 구형으로 성장하였다. 300 sccm까지는 증착속도가 거의 유량에 비례하여 증가하지만 1000 sccm의 경우에는 유량 증가분에 비해 증착속도의 증가분은 미미하였다.

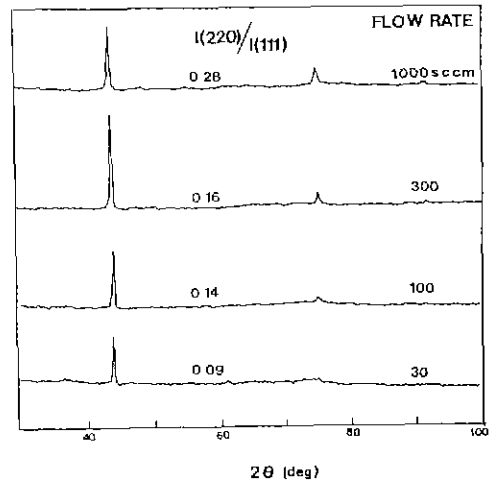


Fig. 3. XRD spectra showing the effect of flow rate.

Fig. 3에 XRD 분석 결과를 보였으며, 모든 시편에서 다이아몬드의 특성 회절피크가 관찰되었다. 다이아몬드 (111), (220), (311) 면의 회절피크 위치는 각각 43.9, 75.3,

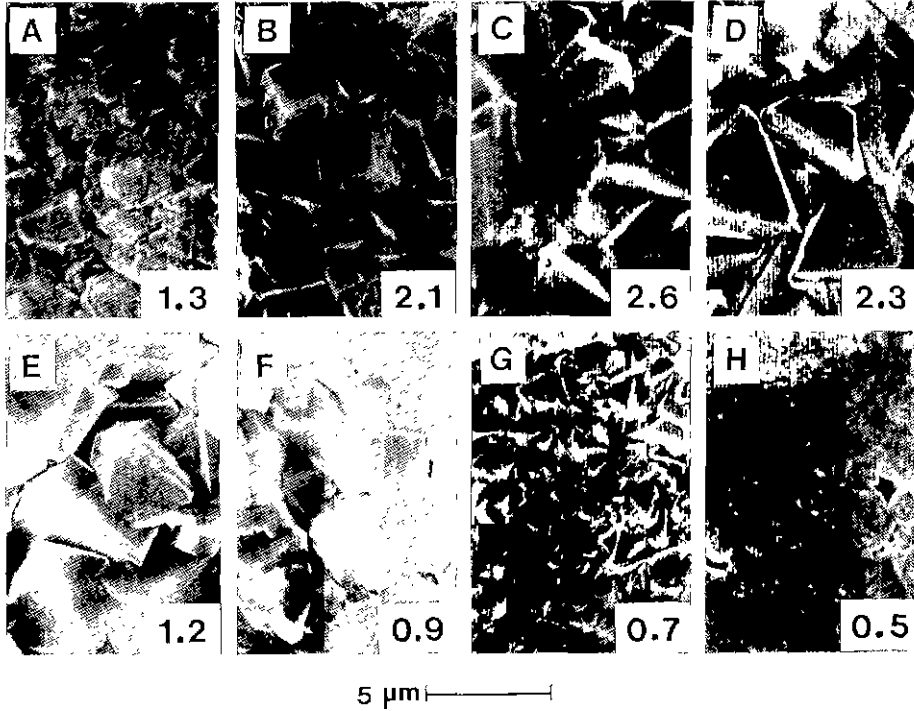


Fig. 4. SEM images of films showing the effect of pressure (Numbers represent the growth rate: $\mu\text{m/hr}$). (A) 2.5 (B) 5 (C) 10 (D) 20 (E) 50 (F) 100 (G) 200 (H) 300 Torr

91.5°이며, 분말법으로 측정된 각 결정면의 회절 강도는 100 : 25 : 16이다¹⁴⁾. 300 sccm까지는 유량에 따라 다이아몬드 회절강도가 점차 증가하였는데, Fig. 2의 SEM 사진에서 보듯이 유량이 증가할수록 증착물의 결정성은 나빠지지만, 증착속도가 빠르므로 전체 막두께가 두꺼워져 결과적으로 다이아몬드상의 양이 증가했기 때문이다(증착시간은 모두 2시간으로 동일). 결정성이 가장 나빠진 1000 sccm에서는 막두께가 가장 두꺼움에도 불구하고 오히려 다이아몬드 회절 피크가 감소하였다. 그러나 흑연의 특성 회절피크는 전혀 관측되지 않았다. Raman 분광분석 결과에 의하면 유량이 증가함에 따라 1333 cm^{-1} 의 다이아몬드 피크가 점차 감소하면서 흑연구조(sp^2)를 갖는 탄소에 의한 피크가 $1300\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 의 넓은 영역에서 증가하였다. 따라서 결정성이 나빠지는 것은 다이아몬드 matrix 내에 무작위로 포함되는 sp^2 탄소 결합이 증가하기 때문이라 하겠다. Fig. 3에서 또 하나 관측되는 사실은 $I(220)/I(111)$ 회절피크 비가 유량 증가에 따라 단조롭게 감소하는 것이다. 결정성이 가장 나쁜 1000 sccm의 경우 $I(220)/I(111)$ 비가 분말 다이아몬드의 값과 거의 유사하지만, 유량이 낮은 조건에서는 그 값이 매우 작으며 (111) 방향으로 우선성장하고 있음을 의미

한다. 즉 결정성과 막막의 texture 사이에 상관성이 존재함을 암시한다.

3.2. 반응 압력의 영향

유량(100 sccm)과 거리(6 mm)를 고정시키고 반응 압력만을 2.5~300 Torr로 변화시켜 보았다. Fig. 4에 SEM으로 분석한 표면 형상과 증착속도를 보였다. 앞에서 제시한 유량 변화에 대한 결과는 증착속도와 결정성이 단조롭게 증가하거나 감소한 것과는 달리, 압력 변화에서는 각각 최적 조건이 있었다. 증착속도는 압력에 따라 급격히 증가하여 10 Torr에서 $2.6\text{ }\mu\text{m/hr}$ 의 최고치를 보인 후 그 이상의 압력에서는 다시 서서히 감소하였으며, 결정성은 약 50 Torr에서 가장 좋게 나타났다. 2.5 Torr의 압력에서는 다이아몬드 결정면이 부분적으로 보이며, 결정면의 표면도 거칠어 전체적으로는 좋지 않은 결과를 보였다. 5 Torr에서는 정사각형의 (100) 면이 확실히 발달되었지만, 그에 인접한 옆면은 여전히 좋지 않았다. 약 50 Torr까지는 압력이 증가함에 따라 결정립의 크기가 커질 뿐만 아니라 결정성도 현저히 향상되지만, 그보다 높은 압력에서는 입자가 점차 작아지면서 동시에 결정성도 다시 나빠졌다. 200 Torr에서는 정삼각형의 (111)

Table 2. XRD Intensities (cps) of the Diamond Films Grown at Various Pressures; Flow Rate=100 sccm and Distance=6 mm

P (torr)	I(111)	I(220)	I(220)/I(111)
2.5	1550	325	0.21
5	3150	550	0.18
10	4600	700	0.15
20	6450	850	0.13
50	2950	350	0.12
100	2300	250	0.11
200	950	150	0.16
300	650	200	0.31

면만이 관측되었고, 300 Torr에 이르러서는 결정면이 완전히 사라짐을 볼 수 있다.

Table 2에 XRD 분석 결과를 나타내었다. 전체적인 다이아몬드 피크 강도는 20 Torr에서 가장 크게 나타났으며, I(220)/I(111) 비는 50~100 Torr에서 가장 낮게 나타났다. 또한 결정면이 거의 보이지 않는 300 Torr의 시편에서도 다이아몬드 회절피크가 약하게 나타났는데, 이는 부분적으로나마 다이아몬드상이 형성되었음을 의미한다. 동일 시편에 대한 Raman 분석 결과를 Fig. 5에 도시하였다. sp^2 탄소에 의한 다이아몬드 상의 특성 피크는 1333 cm^{-1} 에서 나타나고, sp^2 탄소에 의한 비다이아몬드 상의 피크는 약 $1300\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 에서 넓게 나타난다. Fig. 5를 보면, 50 Torr까지는 압력에 따라 다이아몬드 피크가 점차 증가하다가 그 이상의 압력에서는 다시 감소하였고, 비다이아몬드 피크는 그 반대의 경향을 보여, 앞의 SEM, XRD 분석 결과와 일치하고 있다. SEM 사진 상 결정면이 깨끗하게 발달된 50 Torr의 시편에서도 Raman 스펙트럼에서는 상당량의 sp^2 탄소가 검출되었는데, 이는 sp^2 탄소의 Raman 산란강도가 sp^3 탄소에 비해 약 50배 큰 점을 고려하면¹⁴⁾, 적은 양의 결함으로 포함되어 있다고 하겠다.

3.3. 필라멘트-기판 거리의 영향

Fig. 6은 동일한 압력(20 Torr)과 유량(100 sccm)에서 필라멘트와 기판 사이의 거리를 4~15 mm로 변화시켜 2시간 동안 합성한 결과의 SEM 사진이다. 거리 4 mm의 경우에는 결정면이 비교적 깨끗하게 발달되었고, 결정립 및 입자도 가장 크게 성장하였으며, 증착속도는 약 $4\text{ }\mu\text{m/hr}$ 에 이르렀다. 그러나 거리가 멀어짐에 따라 증착속도와 결정성이 현저히 감소하여, 9 mm 이상에서는 결정면에서 twinning이 심하게 일어났으며, 15 mm의

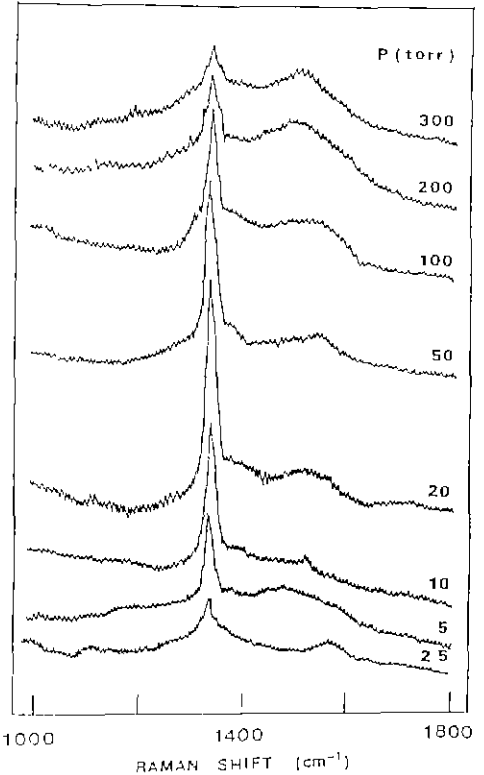


Fig. 5. Raman spectra showing the effect of pressure.

경우에는 다이아몬드 형태에서 크게 벗어난 구형의 입자로 성장하였고 증착속도도 $0.7\text{ }\mu\text{m/hr}$ 에 불과하였다. 위 시편들의 XRD 분석 결과(Fig. 7)를 보면 거리가 멀어지면 전체적인 피크 강도도 감소하여 SEM 사진에서와 같은 경향을 보였으며, I(220)/I(111) 비는 점차 증가하였다.

4. 결과의 고찰

가열 필라멘트에 의한 다이아몬드 CVD는 일반적인 CVD에서와 마찬가지로 1) 기상 반응에 의한 증착 활성종의 생성, 2) 활성종이 유체역학적 경계층을 통해 확산되어 기판에 도달하는 질량 이동, 3) 증착의 표면 반응, 4) 기판으로부터 증착 부산물이 확산되어 나오는 네 과정으로 진행된다. 본 실험에서는 기판 온도가 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 로 고정되어 있으므로 표면반응의 조건은 동일하며, 또 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 에서는 표면 증착 반응이 비가역 반응이므로 과정 4의 영향은 무시할 수 있다. 따라서 여기서는 유량, 압력, 기판-필라멘트 거리 등 공정변수의 변화가 기상 반응 및 질량이동에 미치는 영향을 정성적으로 고찰하겠다.

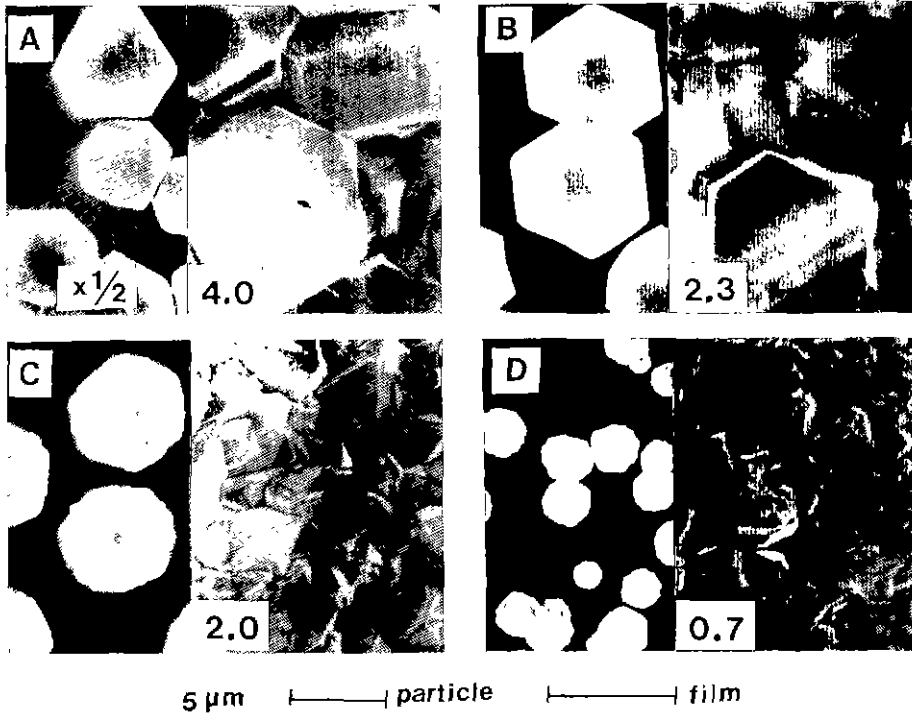


Fig. 6. SEM images showing the effect of filament-substrate distance (Numbers represent the growth rate; $\mu\text{m/hr}$). (A) 4 mm (B) 6 mm (C) 9 mm (D) 15 mm

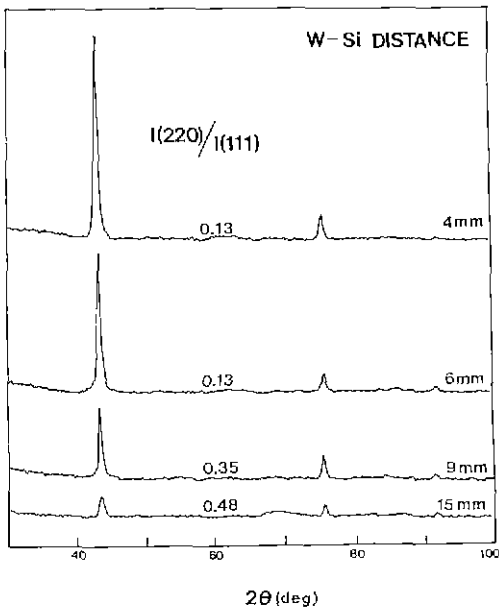


Fig. 7. XRD spectra showing the effect of filament-substrate distance.

다이아몬드 CVD의 압력 및 온도 조건에서는 흑연이 열역학적으로 더 안정하지만, 두 상의 자유 에너지 차가 작기 때문에 과포화도가 높은 경우 흑연과 함께 다이아몬드의 순간적 생성이 가능하다. 만일 수소 원자가 동시에 높은 농도로 존재할 경우 수소 원자는 sp^2 탄소를 sp^3 결합구조로 포화시켜 흑연의 성장을 억제하며, 또 흑연을 선택적으로 제거하여 다이아몬드의 성장을 돕는 것으로 믿어지고 있다⁶⁷. 이러한 관점에서 볼 때 다이아몬드 CVD의 가장 중요한 점은 기판 표면에 도달하는 활성종 탄화수소와 수소 원자의 flux라 하겠다. 즉 활성종 탄화수소의 flux가 크면 전체 탄소의 증착속도가 빨라지며, 수소원자/활성종 flux 비가 커지면 흑연의 혼입이 억제되므로 다이아몬드의 결정성이 향상된다.

메탄-수소 혼합기체가 고온에서 열분해되면 여러 종류의 탄화수소 종과 수소원자가 생성된다. Fig. 8은 20 Torr에서 1% $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 계의 온도에 따른 평형 조성물. 20 종을 포함하는 계의 총 자유에너지 최소화 방법¹⁵으로 전산모사해 구한 결과이다. 계산 결과에 의하면 메탄은 약 900 K에서 열분해되기 시작하여 1100 K에서 90%.

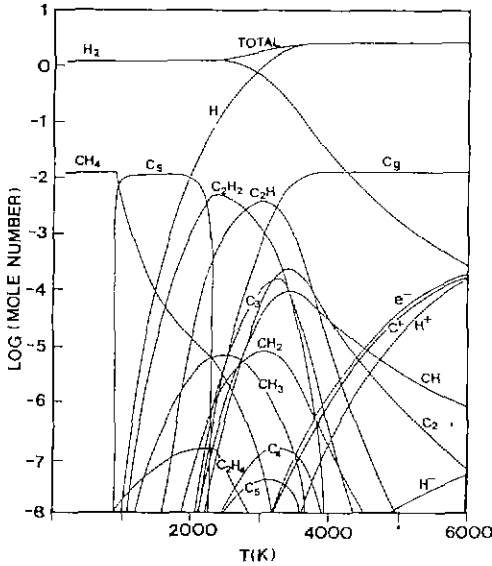


Fig. 8. Thermodynamic equilibrium composition of the 1% methane-hydrogen mixture at 20 torr.

1400 K에서는 99% 분해하며, 2000 K 이하에서는 주로 C_s(graphite), C₂H₂, C₂H, CH₃을 생성한다.

한편, 수소는 분해 온도가 메탄보다 훨씬 높아서 2000 K에서 겨우 0.5%, 2500 K에서 약 6% 해리하여 두 개의 수소 원자를 생성한다. 즉 2000 K 이하의 온도에서는 메탄보다 수소의 분해가 훨씬 더 온도에 민감함을 알 수 있다.

4.1. 유량 변화의 영향

일정한 압력에서 유량만을 변화시킬 경우 기체의 유속이 유량에 반비례하여 변하게 된다. 20 Torr에서 유량이 30 sccm으로 낮은 경우 포물선 유속 분포를 가정하여 구한 반응기 중앙의 유속은 0.6 cm/sec로 비교적 느리나, 1000 sccm에서는 20 cm/sec의 빠른 속도로 이동한다. 유속이 커지면 기체가 2500 K의 고온으로 유지된 필라멘트 영역에 머무는 시간(residence time)이 반비례하여 짧아지며, 따라서 열적응(thermal accommodation)의 정도가 작아 기체의 온도는 그만큼 2500 K보다 낮아지게 된다. 물론 열분해 반응이 0.3~1.0 sec의 residence time 동안 완전 평형에 도달하지 아니하며(기체온도 2000°C에서 약 10초가 소요된다고 보고된 바 있다¹⁹⁾), 각 소 반응의 반응속도가 서로 다르므로 실제 각 화학종의 농도는 평형 조성과는 다르다. 그러나 기판 중앙에 직경 1 mm의 구멍을 식각하고, 여기에 기체 sampling probe를

설치하여 원료 기체의 탄소 함량이 동일한 조건에서 CH₄, C₂H₂, C₂H₁를 원료 기체로 사용하였을 때, 질량분석기로 분석한 기체의 조성이 필라멘트 온도 1900°C 이상에서는 원료 기체에 무관하게 거의 유사한 점으로 미루어 보아, 평형에서 크게 벗어나지 않은 것으로 보인다¹⁷⁾. 즉 유속이 커지면 가열되는 기체의 열분해 조성은 필라멘트 온도 2500 K보다 훨씬 더 낮은 온도에서의 열평형 조성과 유사할 것으로 예상된다. 이 경우 메탄과 수소의 분해가 모두 저하되지만, 특히 수소의 분해가 더 큰 비율로 줄어들게 된다.

유속이 변할 때 동반되는 또 하나의 효과는 유체역학적 경계층의 두께 δ가 변하므로 $h_e = D/\delta$ 로 근사되는 질량 이동계수 h_e 가 달라지며(여기서 D는 확산계수), 따라서 $J_i = h_e(i)n_i$ (n_i 는 i 화학종의 농도)로 표시되는 flux J_i 에 영향을 미치게 된다. 본 실험의 유속 조건은 레이놀즈수 $Re = 0.7 \sim 22$ 으로 매우 낮은 laminar flow이며, 시편의 길이가 1 cm인 경우 $\delta = 2 \sim 12$ mm이다. 즉 필라멘트와 기판 사이의 공간이 거의 모두 경계층에 속하며, 따라서 질량전달은 확산에 의해 지배된다.

$Re \propto v$ (v 는 유속)이며, $\delta \propto (Re)^{-1/2}$ 이므로 $\delta \propto v^{1/2}$ 로 변한다. 즉, 유량이 30~1000 sccm으로 변하면, δ 는 0.17 배로 좁아지고, 따라서 질량이동 속도는 6배 빨라지게 된다. 다시 말하여 유속이 빨라지면; 1) 기체의 온도가 낮아지며, 메탄과 수소의 열분해 효율이 저하되어 활성종 탄화수소와 수소 원자의 농도가 함께 낮아지지만 2) 경계층의 두께가 얇아져 질량이동속도는 오히려 증가하게 된다. 본 실험에서는 농도 저하의 정도를 알 수 없지만, 유량 증가에 따라 증착속도가 단조롭게 커지는 Fig. 2의 실험적 사실로 미루어 볼 때 위의 상반되는 두 효과 중에서 질량이동속도의 증가가 농도 감소보다 더 크게 작용하는 것으로 해석된다. 결정성이 나빠지는 것은 온도 저하에 따라 수소 원자의 농도가 활성종 탄화수소의 농도보다 더 급격히 저하되므로 sp² 탄소의 혼입이 더 쉬워지기 때문이다.

4.2. 압력 변화의 영향

유량 $Q = nVA = pVA/kT$ (A 는 반응기의 단면적, k 는 Boltzmann 상수)로 압력과 유속에 관계한다. 유량이 일정한 경우 유속 v 는 압력 p 에 반비례하지만, 밀도는 p 에 비례하므로 레이놀즈수(Re)는 일정하다. 따라서 경계층의 두께도 압력에 무관하게 일정하다. 한편, $D \propto 1/p$ 이므로, 질량이동 계수는 $h_e = D/\delta \propto 1/p$ 로 p 에 반비례한다. 만일 기체의 열분해 조성이 압력에 무관하다면, $n_i \propto p$ 이므로 flux $J_i = h_e(i)n_i$ 는 일정할 것이다. 압력이 2.5~300 Torr로

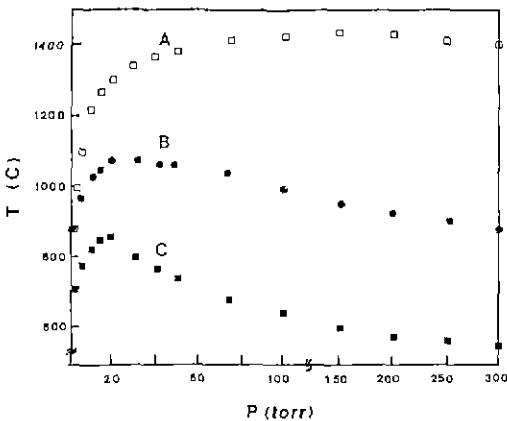


Fig. 9. Effect of pressure on the measured gas temperature.

- (A) Gas temperature, without the cooling block
- (B) Gas temperature, with the cooling block.
- (C) Substrate temperature

증가하면, 유속도 16~0.13 cm/sec로 크게 느려진다. 앞서 언급하였듯이 유속이 느려짐에 따라 residence time이 길어지고, 열분해가 증대된다.

따라서 증착속도는 커지며, 또 수소의 열분해가 메탄보다 상대적으로 온도에 더 민감하므로 수소원자/활성종의 flux비도 커져서 결정성 또한 개선될 것이다.

그러나 압력이 높아질 경우 또 하나의 중요한 효과는 순환 냉각수에 의해 거의 실온으로 유지되는 기관 지지대와 열교환 효과가 커져, 결과적으로 기관 부근의 기체온도도 낮아지게 된다. 즉, 빈번한 기체-지지대벽과의 충돌로 지지대 부근의 기체온도가 낮아지고, 이는 기관 부근의 기체온도를 결정하는데 있어서 낮은 온도의 경제치 조건으로 작용한다. 기관 부근의 온도를 실제 측정된 결과(Fig. 9)에서도 이를 잘 보여주고 있다. 온도 측정은 백금-백금, 로듐 열전쌍을 이용하여 다음 3가지 방법으로 행하였다. 그림 중 B는 실제 반응 조건에서 기관만을 제거하고 그 자리에 열전쌍을 두고 기체 온도를 측정된 결과이고, A는 기관 지지대도 없애고 측정된 결과이다. 한편 C는 실제 반응조건에서 무기접착체를 이용해 Si 기관의 뒷면에 크로멜-알루미나 열전쌍을 붙여 기관의 온도를 측정된 결과이다(필라멘트의 복사열에 의한 오차가 있겠지만 경향은 비슷하리라 예상된다).

Fig. 9의 A를 보면, 초기에는 압력이 증가함에 따라 기체 열전달에 의해 기체 온도가 급격히 증가하지만 약 50 Torr 이후에는 거의 비슷한 값(약 1400°C)을 보였다. 그러나 기관 지지대가 있는 B의 경우에는 A와는 큰

차이를 보였다. 압력이 1 Torr 정도로 낮은 경우에는 A와 거의 같은 온도였지만, 압력이 증가함에 따라 A로부터 점차 벗어나 20~50 Torr에서 약 1100°C의 최고치를 보인 후 다시 서서히 감소하였다. 이런 현상은 기관 지지대의 영향으로서, 압력에 따라 기관 지지대 근처에서의 기체 열전달이 달라지기 때문이라 여겨진다.

위의 두가지 효과를 종합하면 성장속도가 가장 빠르거나 결정성이 가장 좋은 최적 압력이 존재하게 되며, 이는 실험사실과 일치한다. 그러나, 두 효과에 대한 활성종 및 수소 원자의 flux 의존도가 각각 비선형 관계에 있기 때문에 최적 압력이 반드시 동일하지는 않을 것이다. 실제 성장속도는 10 Torr에서, 결정성은 50 Torr 근처에서 최적을 보였다.

마지막으로, 압력이 높아지면 Le Chatelier 법칙에 따라 화학 평형이 분해를 억제하는 방향으로 이동할 것이 예상된다. 2500 K에서 전산 모사한 결과에 의하면, 압력이 2.5~300 Torr로 변할 때 수소의 분해는 65~20%로 감소하였다. 이는 결정성이 나빠지는 또 하나의 요인으로 작용하게 된다. 메탄의 경우 항상 99% 이상의 분해를 유지하였으나 열분해 생성물의 상대적 농도는 변하여, 5 Torr에서는 C₂H(33%)와 C₂H₂(14%)가 주를 이루나, 300 Torr에서는 C₂H₂(47%), C₂H(3%), CH₃(0.3%)로 존재한다. 이들 중 어떤 화학종의 농도 변화가 다이아몬드 박막 성장속도와 상관성이 있는가는 매우 중요한 문제이지만, 여러가지 효과가 공존하는 본 실험의 결과만으로는 판단할 수 없었다.

4.3. 기관-필라멘트 거리의 영향

동일한 조건에서 기관-필라멘트 거리를 증가시킬 경우 기관 표면에 도달하는 활성종 탄화수소와 수소 원자의 flux가 감소하게 될 것이며, 그 원인은 크게 다음의 두 가지로 요약할 수 있다. 첫째, 필라멘트에 의해 고온으로 가열된 원료 기체의 열분해 생성물, 특히 반응성이 높은 탄화수소 라디칼과 수소 원자가 기관으로 이동하는 동안 3자 충돌(three-body collision)에 의한 재결합 반응 R₁· + R₂· + M → R₁R₂ + M(R₁·, R₂·는 라디칼 또는 수소원자)에 의해 소멸된다. 즉, 기체가 냉각되어 유효 온도가 낮아지는 과정에 해당한다. 둘째, 활성종 탄화수소와 수소 원자가 기체의 흐름과 수직인 방향으로도 확산되므로 하류로 내려갈수록 더 큰 부피에 분포하게 되어 실제 기관 부근에서의 농도는 급격히 줄어들게 된다. 수소 원자의 분해가 메탄보다 온도에 더 민감하며, 또 가볍기 때문에 확산 손실이 더 크므로 수소원자/활성종의 flux 비도 감소하게 될 것이다. 따라서 거리가 멀어지면 성

장속도와 결정성이 함께 저하되게 되며, 이는 실험에서 관측된 사실과 일치하고 있다.

5. 결 론

필라멘트 CVD에 의한 다이아몬드 합성에서 유입기체의 유량, 반응 압력 및 필라멘트-기판 거리를 변화시켜 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 20 Torr의 일정한 압력에서 유량이 30~1000 sccm으로 증가하면 다이아몬드 박막의 증착속도는 증가하였으나, 결정성은 오히려 감소하였다.

2) 유량이 100 sccm으로 일정한 경우, 증착속도는 10 Torr에서 최대였고, 박막의 결정성은 50 Torr 근처에서 가장 좋았다.

3) 필라멘트-기판 거리가 멀어질 경우, 냉각 및 확산에 의한 활성종의 손실로 증착속도와 결정성이 모두 저하되었다.

4) 유량과 압력의 효과는 기체이동속도에 따른 열분해 효율과 질량이동의 관점에서 정성적인 해석이 가능하였고, 압력이 높은 경우 기판 지지대에 의한 기체 냉각도 열분해를 저하시키는 중요한 요인으로 작용하였다.

REFERENCES

1. J.E. Field ed., "Properties of Diamond," Academic Press, New York, 1979.
2. B.V. Deryagin and D.B. Fedoseev, "The Synthesis of Diamond at Low Pressure," *Sci. Am.*, **233**, 102 (1975).
3. S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka,

- "Growth of Diamond Particles from Methane-Hydrogen Gas," *J. Mater. Sci.*, **17**, 3106 (1982).
4. K.E. Spear, "Diamond-Ceramic Coating of the Future," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 171 (1989).
5. P.K. Bachman and R. Messier, *Chem. Eng. News*, May 24 (1989)
6. A.R. Badzian and R.C. Devries, "Crystallization of Diamond from the Gas Phase, Part 1," *Mat. Res. Bull.*, **234**, 285 (1988).
7. Y. Saito, K. Sato, H. Tanaka, K. Hujita, and S. Matsuda, "Diamond Synthesis from Methane-Hydrogen-Water Mixed Gas Using a Microwave Plasma," *J. Mater. Sci.*, **23**, 842 (1988).
8. M. Tsuda, M. Nakajima, and S. Oikawa, "Epitaxial Growth Mechanism of Diamond Crystal in CH₄-H₂ Plasma," *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5780 (1986).
9. M. Frenklach and K.E. Spear, "Growth Mechanism of Vapor-Deposited Diamond," *J. Mater. Res.*, **3**, 133 (1988).
10. K. Saijo, M. Yagi, K. Shibuki and S. Takatsu, "Improvement in Adhesive Strength and Cutting Performance of Diamond-Coated Tools," *Surf. Coat. Technol.*, **47**, 646 (1991).
11. J. Oakes, X.X. Pan, R. Haubner and B. Lux, "Chemical Vapor Deposition Diamond Coatings on Cemented Carbide Tools," *ibid.*, **47**, 600 (1991).
12. 서문규, 강동균, 이지화, "W Filament CVD에 의한 Diamond의 합성," *한국요업학회지*, **26**, 550 (1989).
13. ASTM 6-675.
14. N. Wada and A. Solin, *Physica B*, **105**, 353 (1981).
15. "Stanjan Program". programmed by Wm. C. Reynolds.
16. S.J. Harris and A.M. Weiner, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1605 (1988)
17. 이재신, 서울대 공업화학과 석사논문(1991).