

열 필라멘트법에 의한 다이아몬드 CVD 반응의 기상 조성 분석

서문 규

청주대학교 이공대학 화학과
(1998년 9월 5일 접수)

Gas Phase Analysis of the Diamond CVD Reaction by Hot Filament Method

Kyu SeoMoon

Department of Chemistry, Chongju University
(Received September 5, 1998)

요 약

열 필라멘트법에 의한 다이아몬드 CVD 반응의 기상 조성을 on-line 4중극자 질량분석법(QMA)으로 분석하였다. D_2 isotope 실험을 통해 메탄 분자가 거의 원자 상태로 열분해 된 후, 이동과정에서 아세틸렌으로 재변환됨을 확인하였다. 메탄 대신 아세틸렌, 에틸렌 등을 공급하여도 1500°C 이상의 고온에서는 거의 유사한 기상 조성을 보이며, 본 반응계가 열평형 상태에 근접해 있음을 알 수 있었다. 필라멘트 온도, 반응 압력을 변수로 기상 조성 분석을 수행한 결과, 기상 조성 중 아세틸렌 농도의 변화 경향이 다이아몬드 필름 성장 속도 변화 경향과 동일하게 나타났으며, 이는 아세틸렌이 다이아몬드 결정성장의 주활성종을 시사한다.

ABSTRACT

Gas phase compositions of the hot filament-assisted diamond CVD reaction were analyzed by on-line quadrupole mass analysis(QMA) technique. D_2 isotope experiments showed that methane molecules were decomposed into atomic state, and then recombined into acetylene during transport the probe line. Although acetylene or ethylene was supplied instead of methane, similar gas compositions were obtained when filament temperature was above 1500°C . Therefore, this system could be assumed near thermal equilibrium state. Filament temperature and reaction pressure variation experiments exhibited the same tendency between acetylene concentration and diamond growth rate, and these results implied that acetylene molecule played the role of the reactive species in the diamond CVD reaction.

Key words : Diamond CVD, QMA, D_2 isotope

1. 서 론

CVD에 의한 다이아몬드 필름 증착은 많은 연구가 이루어지는 분야로서,^{1,2)} 최근에는 hard coating 및 heat sink 등의 응용은 이미 상업화 단계에 접어들고 있다. 열역학적으로는 흑연이 보다 안정한 약 900°C , 수십 torr의 온도, 압력 범위에서 다이아몬드가 합성되는 이유는 반응속도론적 요인과 수소 원자의 역할로 받아들여지고 있으며, 극미소 입자 내부에서 발생하는 높은 압력에 기초한 열역학적 이론도 제기되고 있다.^{3,4)} 현재 다이아몬드 CVD에 대한 연구 동향은 결정 성장 과정의 기본적인 이해를 미결인 채로 남겨 두고, 재료로서 다이아몬드

가 가지는 매력 때문에 절삭공구, 광학렌즈 등의 hard coating, 고출력 소자의 heat sink 등의 상업적인 응용으로 나아가고 있다.

그러나 다이아몬드가 성장되는 반응기구나 성장을 주도하는 활성종에 대해서는 아직 명확히 밝혀지지 않았으며, 메틸 라디칼 또는 아세틸렌 분자를 중심으로 몇가지 가설이 제안되어 있는 정도이다.^{5,6)} 반응을 주도하는 주활성종 및 반응 기구에 대한 기본적인 이해는 그 자체 만으로도 큰 의미가 있을 뿐만 아니라 실제 응용의 길잡이로서도 매우 중요한 일이다. 최근에는 다이아몬드 CVD 반응의 기체 조성을 QMA(Quadrupole Mass Analyzer),^{7,9)} GC(Gas Chromatography),¹⁰⁾ OES(Optical Emission

Spectroscopy)^{11,12)} 등으로 분석하여, 다이아몬드 결정 성장 반응의 주활성종을 밝히려는 연구가 여러 연구진에 의해 진행되고 있다. 그러나 CVD 장비의 차이 및 분석 기법의 한계 등으로 인해 서로 차이를 보이고 있어, 보다 많은 연구가 필요하다 하겠다.

본 연구에서는 열 필라멘트 CVD에 의해 다이아몬드 필름이 성장하는 반응 조건에서, 기판이 위치하는 곳의 기체를 on-line probe를 통해 UHV chamber로 보내 QMA로 분석하였다. 이때 D₂ isotope 실험을 통해 라디칼에 대한 정보를 간접적으로 얻어 분석하였다. 필라멘트 CVD에 의한 다이아몬드 합성 반응에서 제반 변수에 따른 성장속도 및 결정성에 대한 결과는 이미 확립되어 있다.^{13,14)} 따라서 본 연구를 통해 여러 반응 조건에서의 기상 조성을 분석한 후, 이미 확립된 실험 결과와 결부시켜 해석하여 다이아몬드 결정 성장의 주활성종이 무엇인지 밝히고자 한다.

2. 실험

본 연구에서 사용한 실험 장치 및 중심 부분의 개략도를 Fig. 1에 보였다. 장치는 크게 나누어, 다이아몬드가 합성되는 필라멘트 CVD 계와, CVD 반응기의 기체를 on-line probe를 통해 일부 채취하여 QMA에 의해 분석하는 초진공(UHV) 계의 두 부분으로 구성된다. CVD 반응기는 내경 6.5 cm, 길이 70 cm의 석영관을 사용하였고, 반응기 중앙에 직경 0.5 mm, 길이 9 cm의 텅스텐 필라멘트를 코일 형태로 감아 니켈봉(직경 5 mm)에 점용접하였다.

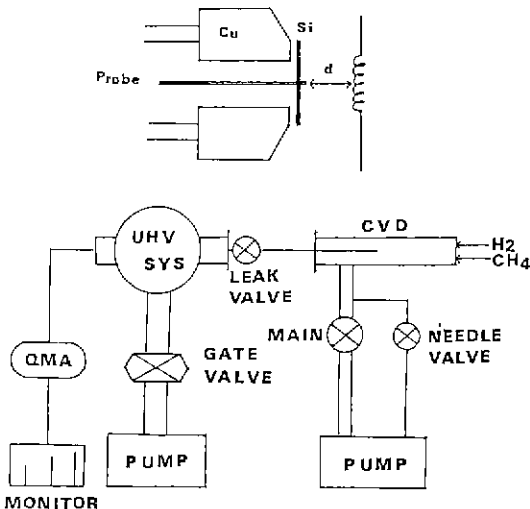


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

Table 1. Experimental Conditions

Parameters		Range
Pressure	CVD Reactor	2.5~300 torr
	UHV Chamber	5×10^{-7} torr
Gas Flow Rate	H ₂	98~99 sccm
	CH ₄	1~2 sccm
	C ₂ H ₂	1 sccm
	C ₂ H ₄	1 sccm
	Ar	2 sccm
Filament Temp.		RT~2300°C
Filament-Probe Distance		6 mm

CVD 반응기의 기체를 on-line으로 UHV 계로 보내는 probe 부분을 Fig. 1의 윗 부분에 나타내었는데, 실제 다이아몬드 필름이 성장되는 과정과 동일한 조건을 유지하도록 고안하였다. 즉 다이아몬드 필름이 증착되는 Si 기판의 중앙에 불산-질산 etchant를 이용해 직경 1 mm의 구멍을 만들고, 그곳에 직경 1 mm(내경 0.4 mm)의 세라믹 관을 설치하여 기체를 채취하였다. 채취한 기체는 스테인리스 관(직경 1/16", 길이 1 m)을 통해 UHV 계로 보내었다.

주요 실험 조건은 Table 1에 나타내었다. 필라멘트의 온도는 광학온계로 측정하였는데, 온도에 따른 emissivity 보정은 하지 않았다. 모든 기체는 MFC(Edwards 1605)를 통해 공급했으며, 배기관 중간에 밸브를 설치하여 유량과 압력을 독립적으로 조절할 수 있도록 하였다. 모든 실험에서 비활성 기체인 Ar을 2% 첨가하여 내부 표준 시료로 삼아 QMA 데이터를 정량적으로 비교하였다. 압력은 capacitance manometer (MKS)를 이용해 측정하였다. QMA(영국 VG사의 Sensorlab 200D)가 부착된 UHV 계는 turbomolecular pump를 이용해 1×10^{-9} torr의 기초 진공도를 얻었으며, CVD 계로부터 기체를 유입할 때에는 variable leak valve를 이용해 5×10^{-7} torr를 유지하도록 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. D₂ isotope 실험

필라멘트 CVD에 의한 다이아몬드 합성의 전형적인 반응 조건(메탄/수소비=0.01, 총 공급 유량 100 sccm, 압력 20 torr, 필라멘트 온도 2200°C, 필라멘트-기판 거리 6 mm)에서, 기판 위치의 기체 조성을 QMA로 분석한 결과를 Fig. 2에 실었다. Fig. 2는 각 질량(m/e)에 대한 검출 강도로서, 그 중 큰 intensity를 보이는 주요 피크를 분석하여 Table 2에 나타내었다.

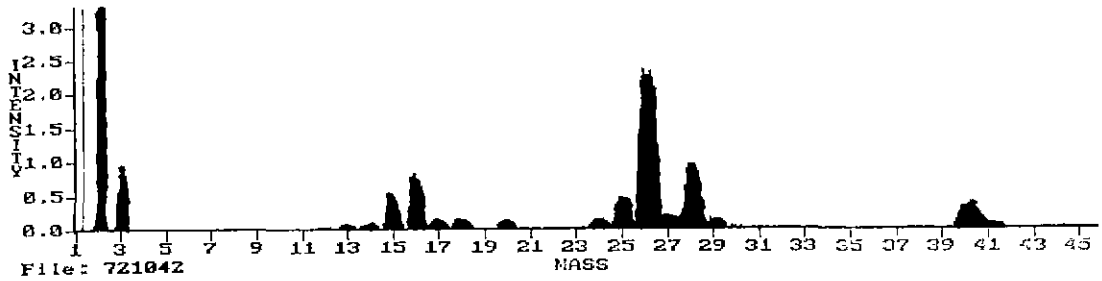


Fig. 2. Typical QMA spectrum of gas phase analysis of the filament CVD reaction.

Table 2. Assigned Major Peaks in Fig. 2

m/e	Species	Intensity($\times 10^{-8}$)	Remark
2	H ₂	43	
15	CH ₃	0.52	CH ₁ -H
16	CH ₄	0.82	
25	C ₂ H	0.46	C ₂ H ₂ -H
26	C ₂ H ₂	2.24	
28	CO	0.89	
40	Ar	0.39	

이 중에서 Ar은 내부 표준 시료로 넣어주었고, CO는 초진공 장비에서 필라멘트를 가열할 때 흔히 검출되는 원소이다. 따라서 탄소원으로 공급된 메탄만을 고려하면, 공급된 메탄이 필라멘트의 열에 의해 분해되어 주로 아세틸렌으로 변화하였음을 알 수 있다. 이는 탄화수소 화합물이 고온에서는 대부분 아세틸렌으로 존재한다는 열역학적 평형 계산 결과와도 잘 부합되는 결과이다.¹⁴⁾

위의 결과를 열역학적 계산에 의한 평형 조성 결과와 비교해 보았다. 이전 연구¹⁴⁾에서 보고한 바 있는, 메탄-수소 혼합기체계의 온도에 따른 열역학적 평형 조성 계산¹⁵⁾ 결과를 다음에 인용하였다. 메탄은 600°C에서 열분해되기 시작하여 약 1100°C에서 99%가 열분해된다. 열분해 생성물로는 2200°C에서는 C₂H₂, C₂H, CH₃ 등의 순서로 기상 조성 분포를 보이며, 3500°C 이상의 고온에서는 주로 탄소 원자 형태로 존재한다. 한편 수소는 2200°C에서 약 10%가 H 원자로 열분해된다. 아세틸렌이 크게 검출된 Fig. 2의 QMA 분석 결과가 열평형 계산 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

그러나 on-line probe에 의한 기상 분석법의 단점은, 실제 필라멘트 열분해 과정에서 생성되는 다량의 라디칼에 대한 정보를 직접 얻을 수 없다는 점이다. 왜냐하면 라디칼 중들이 기체 채취 line을 통해 이동하는 과정에서 충돌하여 재결합되어 안정한 화합물로 변환되기 때문이다. 이런 경우 *in-situ* 분석을 하려면 생성된 라디칼들이 충돌하지 않고 QMA chamber 까지 날아오도록 해야 하는데, CVD 영역의 압력이 수십 torr로 높은 본 연구의

Table 3. D₂ Isotope Experiment

Inlet Gas	Detected Species in QMA	m/e	Related Radical
CH ₄ /H ₂	CH ₁	16	CH ₄ , CH ₃ , CH ₂ , CH, C
	C ₂ H ₂	26	C ₂ H ₂ , C ₂ H, C ₂
CH ₄ /D ₂	CH ₄	16	CH ₄
	CH ₃ D	17	CH ₃
	CH ₂ D ₂	18	CH ₂
	CHD ₃	19	CH
	CD ₁	20	C
	C ₂ H ₂	26	C ₂ H ₂
	C ₂ HD	27	C ₂ H
	C ₂ D ₂	28	C ₂

경우에는 중간에 differential pumping chamber를 두어도 계산상 충돌을 피하기 어렵다.

따라서 본 연구에서는 D₂ isotope 실험을 통해 라디칼에 대한 정보를 간접적으로 얻었다. 즉, CVD 반응을 위해 공급하는 CH₄/H₂ 혼합기체의 수소를 H₂ 대신 D₂로 공급한 후, 다음과 같은 방법으로 기상 분석을 수행하였다. (Table 3 참고)

메탄 분자가 필라멘트와의 충돌에 의해 열분해되면 CH₃, CH₂, CH, C 등 탄소를 1개 포함한 라디칼 및 C₂H₂, C₂H, C₂ 등 아세틸렌 계열 화합물들이 생성된다. 이 라디칼들은 기상에서 혹은 probe를 통해 이동되는 과정에서 재결합하여 안정한 화합물로 변환되는데, 탄화수소들끼리의 재결합보다는 확률적으로 보다 많이 존재하는 H 원자와의 결합이 주로 일어나리라 예상된다. 왜냐하면 공급기 체중 H₂가 98~99%로 대부분을 차지하므로 다량의 H 원자가 존재하기 때문이다. 그 결과 probe를 지나온 기체는 CH₄와 C₂H₂가 주종을 이루고, QMA에서는 이를 검출하게 되어 각 라디칼에 대한 구별이 불가능하다.

그러나 H₂ 대신 D₂를 공급한 경우에는 H 원자 대신

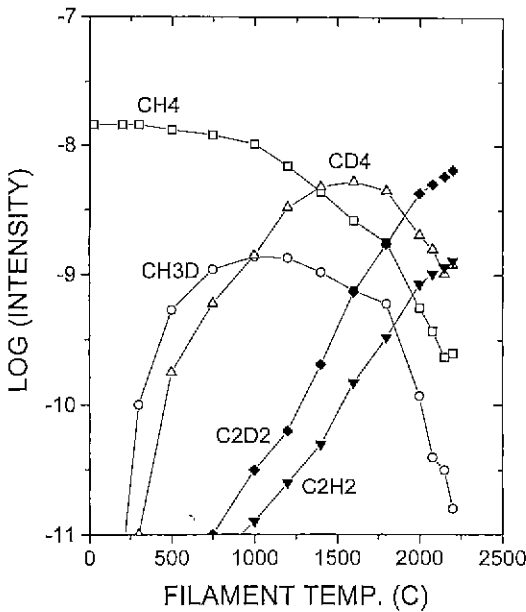


Fig. 3. QMA data of D_2 isotope experiment.

D 원자와의 결합이 일어나므로, CH_3 는 CH_3D 로, CH_2 는 CH_2D_2 로, CH 는 CHD 로, C는 CD 로 검출되리라고 예상할 수 있으며, 질량분석시 m/e 값이 각각 17, 18, 19, 20으로 서로 다르므로 구별이 가능하게 된다. 아세틸렌 계열 화학종도 같은 과정을 거쳐 C_2H_2 , $C_2HD(C_2H)$, $C_2D_2(C_2)$ 가 존재하며, m/e 값은 각각 26, 27, 28로 검출된다.

본 연구에서는 CH_4/D_2 혼합 기체를 공급하면서, 필라멘트 온도를 증가시킬 때 각 화학종들의 농도가 어떻게 변화하는지 QMA로 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. QMA로 분석한 모든 화학종을 나타내면 그림이 복잡해지기 때문에 Fig. 3에는 대표적인 화학종만을 나타내었다.

Fig. 3을 보면, 필라멘트 온도 2000°C 이하의 온도에서는 주로 메탄 계열의 화합물이, 2000°C 이상의 온도에서는 아세틸렌 계열의 화합물이 주로 존재한다. 구체적으로 각 라디칼에 대해 살펴 보면, 1000°C 까지의 비교적 저온에서는 메탄이 CH_3 , CH_2 등의 라디칼로 열분해되는 반응이 주로 일어나며, 이들 라디칼들은 probe를 통해 이동하는 과정에서 CH_3D , CH_2D_2 등으로 재결합된다. 그러나 1000°C 이상의 온도에서는 CH_3D 강도는 점차 감소하고 CD_4 가 더 많이 검출되었는데, 이는 고온에서는 메탄 분자가 특정 라디칼 형태로 열분해되는 과정을 넘어 거의 원자 상태로 깨어졌음을 시사한다.

한편 2000°C 이상의 온도에서는, 메탄의 열분해 라디칼들이 재결합 반응을 통해 아세틸렌 계열의 화학종으

로 변환되었음을 보여준다. 또 아세틸렌 계열 중에서는 C_2H_2 나 C_2HD 에 비해 C_2D_2 의 농도가 가장 크게 검출되었다. 이는 아세틸렌의 생성 반응이 2개의 CH 라디칼들의 결합에 의한 것이라기 보다는 원자 상태로 깨어진 C와 D 원자가 재결합하였음을 의미한다.

이상의 isotope 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

필라멘트 CVD 반응계가 기체의 흐름이 있는 유동계 이긴 하지만, 필라멘트와 인접한 영역에서는 부분적으로는 열평형 상태에 가까운 조성을 보일 정도의 충분한 에너지 전달이 일어난다. 또 2200°C의 온도에서는 어느 특정 라디칼이 많이 생성된다기 보다는, 메탄 분자가 원자 상태로 열분해될 정도의 대단히 격렬한 반응이 일어나며, 다이아몬드 결정성장엔 큰 도움을 주는 수소 원자도 다량 생성된다.

3.2. 필라멘트의 초기 탄화 반응 : MIM mode 분석 예

본 연구에서는 열분해 반응의 주요 화학종인 수소, 메탄, 아세틸렌을 주 검출 원소로 하여, m/e 2, 16, 26에서의 signal 만을 시간에 따라 측정하는 multiple ion monitoring (MIM) mode로 분석을 수행하였다. 그 예로 처음 사용하는 필라멘트의 초기 탄화과정을 보여주는 분석 결과를 Fig. 4에 보였다.

CVD 반응의 제반 조건(유량, 압력 등)을 조절한 후 필라멘트의 온도를 2200°C로 가열하면(Fig. 4에서 갑자기 피크가 변하는 부분이 이에 해당한다), 메탄은 급격히 감소하고 아세틸렌은 증가하는 현상을 보인다. 그러나 증가한 아세틸렌의 양이 감소한 메탄의 양에는 훨씬 미치지 못해, 대부분의 메탄이 사라졌음을 알 수 있다. 그 후 시간이 지남에 따라 아세틸렌의 양이 서서히 증가하여

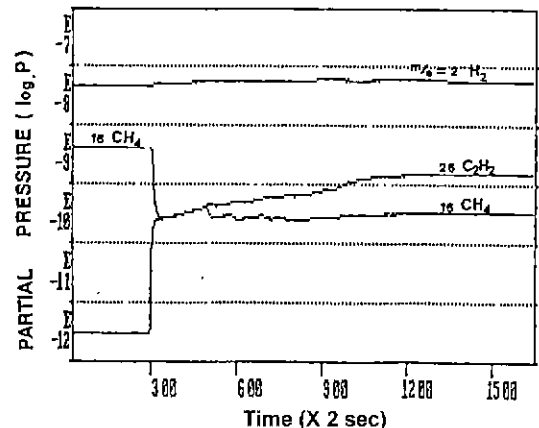


Fig. 4. QMA MIM mode data showing the effect of W carburizing process.

약 30분 지나면 거의 평형상태에 이르고, 이 때의 아세틸렌 농도는 공급해 준 메탄 농도의 약 반에 해당한다.

이는 텅스텐 필라멘트를 처음 사용할 때 항상 나타나는 현상으로, 고온의 텅스텐이 메탄과 반응하여 텅스텐 카바이드(WC)로 변하기 때문이다. 즉 가열 초기에는 공급된 메탄의 대부분이 WC로의 반응에 소모되며, 탄화 반응이 끝나면 아세틸렌으로 변환되는데 아세틸렌 1분자는 메탄 2분자에 해당되기 때문에 Fig. 4에서와 같은 결과를 보이게 된다. 따라서 새로운 필라멘트를 사용할 때에는 실제 반응 조건에서 약 1시간 정도 반응시켜 완전히 탄화시킨 후 실험에 이용하여야 함을 알 수 있다.

3.3. 필라멘트 온도 및 반응 압력의 영향

CVD에 의한 다이아몬드 합성에서 탄소원으로 공급되는 기체는 메탄 뿐만 아니라 탄소를 포함하는 거의 대부분의 유기화합물도 가능하다고 알려져 있다.^{16,17)} 이때 다이아몬드 필름의 성장속도 및 결정성은 공급 기체의 종류에는 무관하고 오로지 탄소수(예를 들면 메탄은 1개, 아세틸렌은 2개)에 의해 좌우된다는 결과도 발표되어 있다.

본 연구에서는 메탄(CH_4), 아세틸렌(C_2H_2), 에틸렌(C_2H_4) 등 3종류의 기체를 탄소원으로 공급하고 각각의 기상 조성을 QMA로 분석하여, 각 경우의 유사점 및 차이점을 알아보았다. 이 때 다이아몬드 CVD 반응에서 성장속도 및 결정성에 큰 영향을 미치는 필라멘트 온도 및 반응 압력을 변화시켜 분석을 수행하였다.

먼저 필라멘트 온도를 1300~2200°C 까지 변화시킨 경우의 조성 분석 결과를 Fig. 5에 실었다. 그림 중 A, B, C는 각각 메탄 2%/수소, 아세틸렌 1%/수소, 에틸렌 1%/수소의 경우로서, 탄소 공급량을 동일하게 하기 위해

메탄은 2% 공급하였다. 앞에서와 마찬가지로 수소, 메탄, 아세틸렌을 주 검출 원소로 하여, m/e 2, 16, 26에서의 signal 만을 시간에 따라 측정하는 MIM mode로 분석을 수행하였으며, 에틸렌을 공급한 경우만 m/e 28의 signal을 추가하였다.(에틸렌과 m/e 값이 같은 CO에 의한 background 피크는 보정하여 제거하였으며, 메탄, 아세틸렌을 공급한 경우에는 m/e 28 피크는 크게 변화하지 않았다.)

Fig. 5(A)의 메탄/수소의 경우, 필라멘트 온도를 올리면 메탄의 농도는 감소하고 아세틸렌 농도는 점차 증가하여, 2000°C 이상에서는 아세틸렌이 메탄보다 많이 검출되는, 앞의 isotope 실험 결과와 동일한 경향을 보였다. 한편 아세틸렌/수소(Fig. 5(B)), 에틸렌/수소(Fig. 5(C))를 공급한 경우에는 매우 흥미로운 현상이 관찰되었다. 즉 필라멘트 온도 1500~2000°C 영역에서는 처음에 존재하지 않던 메탄이 가장 많이 검출되었는데, 이는 아세틸렌과 에틸렌이 탄소 1개의 라디칼로 열분해된 후 메탄으로 전환되었음을 의미한다. 또 1800°C 이상의 온도에서는 메탄 농도가 감소하는 대신 아세틸렌 농도가 점차 증가하고, 2000°C 이상에서는 아세틸렌 농도가 가장 크게 검출되는 등, 세 경우의 기상 조성이 거의 비슷한 경향을 보였다. 이처럼 탄소원으로 공급된 기체가 메탄, 아세틸렌, 에틸렌 등으로 서로 다른 경우에도, 고온의 필라멘트 CVD 반응 영역에서는 거의 동일한 기상 조성을 나타낸 이 결과는 필라멘트 CVD 반응계가 열평형 상태에 거의 근접해 있다는 반증이라 하겠다. 또한 다이아몬드 필름의 성장속도 및 결정성이 기체 종류에 무관하고 오로지 공급된 탄소수에 의해 좌우된다는 실험 결과와도 잘 부합되는 결과이다.

한편 반응 압력에 따른 기상 조성의 변화를 분석하여

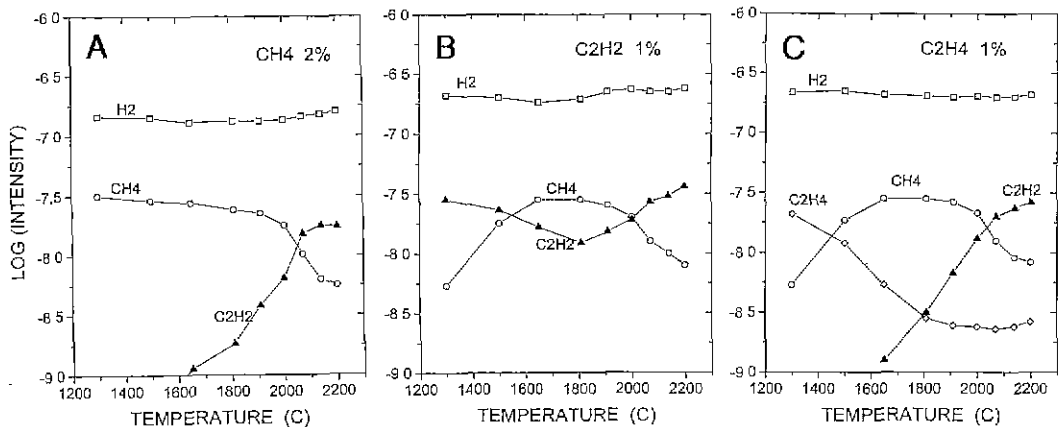


Fig. 5. Effects of filament temperature on the gas phase composition. (A) CH_4 2%/ H_2 , (B) C_2H_2 1%/ H_2 and (C) C_2H_4 1%/ H_2

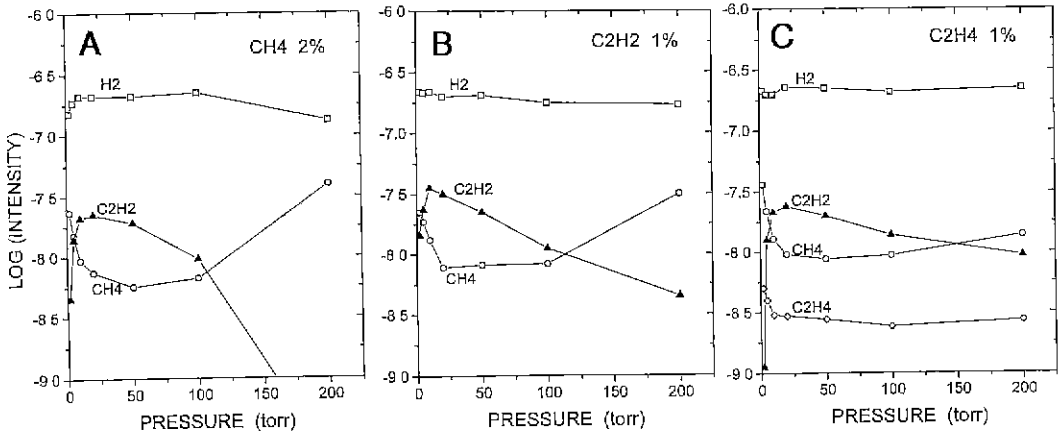


Fig. 6. Effects of pressure on the gas phase composition. (A) CH₄ 2%/H₂, (B) C₂H₂ 1%/H₂ and (C) C₂H₄ 1%/H₂

Fig. 6에 나타내었다. 이때 필라멘트 온도는 2200°C로, 기체 공급 유량은 100 sccm로 동일하게 유지하였으며, 베기 line의 밸브를 조절하여 압력을 2.5~200 torr 까지 변화시켰다.

먼저 메탄/수소를 공급한 Fig. 6의 (A)를 보면, 필라멘트 온도를 2200°C로 동일하게 하여도 반응 압력에 따라 열분해 기상 조성이 현저히 달라짐을 보여 준다. 압력이 증가함에 따라 메탄의 농도는 급격히 감소하여 약 50 torr에서 최저치를 보인 후 서서히 증가하는 경향을 보이며, 아세틸렌은 메탄과 완전히 상반된 경향을 보여 10~50 torr에서 가장 많이 검출되었다. Fig. 6의 (B), (C)를 보면 아세틸렌, 에틸렌을 각각 공급한 경우의 기상 분석 결과도 메탄을 공급한 (A)와 거의 비슷한 경향을 보였다.

이처럼 필라멘트 온도 및 반응 압력에 따라 기상 조성이 현저히 변한다면, 각 조건에서 성장하는 다이아몬드 필름의 성장속도 및 물성에도 큰 차이가 있으리라 예상되며, 다음 3.4절에서 고찰하였다.

3.4. 다이아몬드 필름 성장속도와와의 비교

일반적인 CVD 반응에서 온도, 압력 등의 반응 변수에 따라 CVD 반응기 내의 기체 조성이 달라지며, 그로 인해 증착물의 성장속도 및 제반 물성도 큰 영향을 받게 된다. 따라서 단일 다이아몬드 결정 성장을 주도하는 활성종이 있다면 그 화학종의 농도 변화와 성장속도 사이에는 일관된 상관 관계를 확인할 수 있으리라 예상된다.

본 연구에서 사용한 열 필라멘트 CVD 장비를 이용하여 증착된 다이아몬드 필름의 반응 변수에 따른 성장속도와 결정성 등에 대해서는 이미 보고한 바 있다.^{13,14)} 그 중 필라멘트 온도 및 반응 압력에 따른 다이아몬드 필름의 성장속도를 Fig. 7에 인용하였다. 이를 Fig. 5~6의

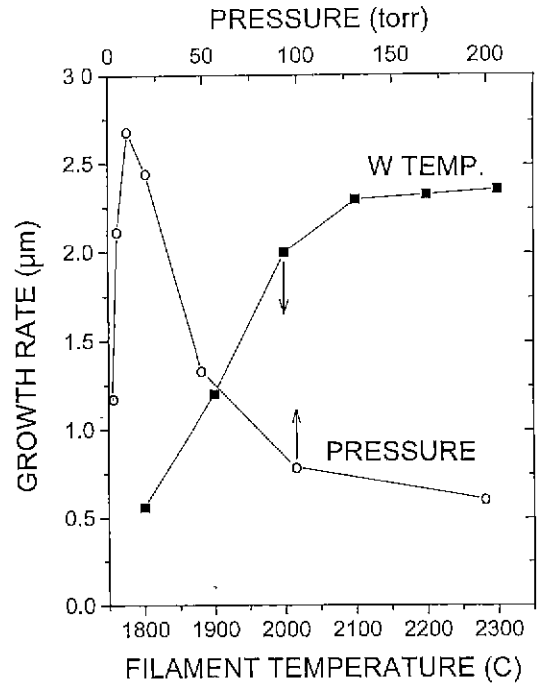


Fig. 7. Reported growth rate of diamond film.

QMA 분석 결과와 비교하면 결정성장의 주활성종에 대한 추정이 가능하리라 여겨진다.

Fig. 7을 보면 필라멘트 온도에 따라 성장속도도 점차 증가하며, 증착된 다이아몬드 필름의 결정성(다이아몬드 결정면의 발달 정도)도 동시에 향상되는 결과를 보인다. (SEM, Raman 분석 결과는 참고문헌 14 참조)

한편, 압력에 대해서는 약 10 torr에서 최대 성장속도를 보이고 그 이후 압력에서는 감소하는 결과를 보였다. 결정면이 잘 발달된 다이아몬드 필름은 20~50 torr 영

역의 압력에서 성장되었다.¹⁰⁾ 다이아몬드 필름의 성장속도와 결정성의 최적 압력 조건이 서로 약간의 차이가 있는데, 이는 반응기 내 기체이동속도와 파포화도의 관점에서 설명한 바 있다.¹¹⁾

Fig. 7의 성장속도 결과와 Fig. 5, 6의 기상분석 결과를 비교하면, 기상 분석된 화합물 중 아세틸렌이 다이아몬드 성장속도와 일관된 경향을 보임을 한 눈에 확인할 수 있다. 이는, 적어도 열 필라멘트 CVD에 의한 다이아몬드 합성 반응에서는 아세틸렌 계열의 화합종이 결정성장의 주 활성종일 수 밖에 없음을 강력히 시사한다.

Frenklach와 Spear⁶⁾는 아세틸렌을 주된 활성종으로 하여, 탈수소 반응, 라디칼 전달 반응, 아세틸렌 부가반응 등으로 구성된 반응기구를 제안한 바 있다. 또한 탄화수소 화합물이 고온에서 대부분 아세틸렌으로 변환된다는 열평형 계산 및 QMA 분석 결과와, 메틸 라디칼이 거의 생성되지 않을 산소-아세틸렌 불꽃⁷⁾에 의해서도 다이아몬드 합성이 가능하다는 점 등도 본 연구의 주장을 뒷받침 해준다 하겠다.

4. 결 론

필라멘트 CVD에 의한 다이아몬드 합성반응에서 반응기 내의 기체 조성을 on-line QMA 기법으로 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 공급된 메탄의 대부분은 필라멘트의 열분해 반응을 통해 아세틸렌으로 변화된다.

2) D₂ isotope 실험을 통해 메탄 분자가 거의 원자 상태로 열분해된 후, 이동과정에서 메탄이나 아세틸렌으로 재변환됨을 확인하였다.

3) QMA 분석을 통해 텅스텐 필라멘트의 초기 탄화과정을 확인하였다.

4) 공급 기체를 메탄/수소, 아세틸렌/수소, 에틸렌/수소 등으로 서로 다르게 하여도, 1500°C 이상의 고온에서는 거의 유사한 기상 조성을 보여, 본 반응계가 열역학적 평형 상태에 근접해 있음을 알 수 있었다.

5) 필라멘트 온도, 반응 압력을 변수로 기상 조성 분석을 수행한 결과, 기상 조성 중 아세틸렌 농도의 변화 경향이 다이아몬드 필름 성장 속도 변화 경향과 동일하게 나타났다. 이는 열 필라멘트 법에 의한 다이아몬드 합성에서 아세틸렌 계열의 화합물이 결정성장의 주 활성종을 시사한다.

REFERENCES

1. J. C. Angus, H. A. Will and W. S. Stanko, "Growth

- of Diamond Seed Crystals by Vapor Deposition," *J. Appl. Phys.*, **39**, 2915-2923 (1968).
2. K. E. Spear and J. P. Dismukes ed., "Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology," John Wiley & Sons, New York (1994).
3. M. Frenklach, "The Role of Hydrogen in Vapor Deposition of Diamond," *J. Appl. Phys.*, **65**, 5142-5149 (1989).
4. A. Scitz and T. Koehler, "Progress in Solid State Physics," Vol. 2, p30, Academic Press, NY (1957).
5. M. Tsuda, M. Nakajima and S. Oikawa, "Epitaxial Growth Mechanism of Diamond Crystal in CH₄-H₂ Plasma," *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5780-5783 (1986).
6. M. Frenklach and K. E. Spear, "Growth Mechanism of Vapor-Deposited Diamond," *J. Mater. Rev.*, **3**, 133-140 (1988).
7. C. A. Wolden, R. F. Davis, Z. Sitar and J. T. Prater, "In-situ Mass Spectrometry During Diamond Chemical Vapor Deposition Using a Low Pressure Flat Flame," *ibid*, **12**, 2733-2742 (1997).
8. K. R. Stalder and W. Homsli, "Mass Spectroscopic Investigations of a Hydrocarbon Arcjet Plasma Operating under Diamond Deposition Conditions." *Appl. Phys. Lett.*, **68**(26), 3710-3712 (1996).
9. C. Gomezaleixandre, O. Sanchez, L. Vazquez, M. M. Garcia and J. M. Albella, "Influence of Methane Concentration on the Nucleation and Growth Stages in Diamond Film Deposition," *Phys. Stat. Sol. (A)*, **154**, 23-32 (1996).
10. S. L. Girshick and J. M. Larson, "Thermal Plasma Synthesis of Diamond," *Pure & Appl. Chem.*, **70**, 485-492 (1998).
11. C. Benndorf, I. Schmidt and P. Joeris., "Fundamental Gas Processes for the CVD Diamond Growth from H₂/C₂H₂/O₂ and Ar/C₂H₂/O₂ Mixtures," *Phys. Stat. Sol. (A)*, **154**, 5-21 (1996).
12. U. M. Kelkar and M. H. Gordon, "The Importance of Electron-Molecule Interactions in Free-Free Continuum Emission for Microwave Discharge CVD," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **17**, 315-329 (1997).
13. 서문규, 강동균, 이지화, "W Filament CVD에 의한 Diamond의 합성," *요업학회지*, **26**, 550-558 (1989).
14. 서문규, 이지화, "고온 필라멘트 다이아몬드 CVD에서 기체유동변수가 결정성장에 미치는 영향," *ibid*, **31**, 88-96 (1994).
15. STANJAN programmed by Wm. C. Reynolds.
16. Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka, "Growth of Diamond from Various Hydrocarbon-Hydrogen Mixtures," *Proceedings of 8th International Symposium on Plasma Chemistry*, p2446-2451, Tokyo, (1987).
17. Hirose and Y. Terasawa, "Synthesis of Diamond Thin Films by Thermal CVD Using Organic Compounds," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, L519-526 (1986).