

다이아몬드 CVD 에서 산소혼입이 증착속도 및 결정성에 미치는 영향

서문규·이지화
서울대학교 공업화학과
(1990년 1월 4일 접수)

Effects of Oxygen Addition on the Growth Rate and Crystallinity in Diamond CVD

Kyu Seomoon and Jih Wa Lee

Department of Chemical Technology Seoul National University

(Received January 4, 1990)

요 약

W 필라멘트 CVD 에 의해 메탄+수소 혼합기체로 부터 Si(100) 기판에 다이아몬드 박막을 합성하였다. SiC 분말로 표면처리하면 핵생성 밀도를 약 1000배 증가시킬 수 있었다. 산소를 혼입하면 비다이아몬드 상의 탄소를 효과적으로 제거하여 결정면이 점차 발달되었으며, 박막의 증착속도는 일반적으로 감소하였다. 그러나 메탄의 농도가 높을 경우 (10%) 소량의 산소는 메탄의 분해를 촉진시켜 증착속도가 증가하였다. 기체의 압력을 변화시키면 증착속도는 20torr 근처에서 최대를 보이며, 결정성은 압력이 높을수록 향상되었다. 산소 혼입에 의한 증착속도의 변화를 열분해 및 기상 반응에서 산소 역할의 관점에서 고찰하였다.

ABSTRACT

Deposition of diamond films on Si(100) from the mixtures of methane and hydrogen were investigated using hot W filament CVD method. The nucleation density could be increased thousandfold by surface treatment with SiC powder. Upon oxygen addition to the mixture, crystal facets became developed more clearly by selectively removing non-diamond carbons, but the film growth rate generally decreased. However, at a very high methane content(e.g. 10%), a small amount of oxygen addition has resulted in an increase in the film deposition rate presumably by promotion of methane decomposition. When the gas pressure was varied, the growth rate exhibited a maximum at around 20torr and the film crystallinity steadily improved with the pressure increase. The observed variation of the growth rate by oxygen addition was discussed in terms of its role in the pyrolysis and the subsequent gas phase reactions.

1. 서 론

다이아몬드는 sp^3 결합구조의 탄소로 이루어진 정방정계의 결정체로서, 경도가 가장 높고 열전달 및 전기저항

이 큰 절연체이며, 광학적으로 투명하고 화학적 안정성 등의 복합적 장점을 지니고 있으므로 경도 향상용 보호막, 절연막, 열투과막 등에 이용할 수 있는 이상적인 재료이다. 따라서 기판과의 접착력이 우수한 다이아몬드 박막을

제조할 수 있다면 그 응용범위가 대단히 넓기 때문에 많은 관심이 집중되고 있다.

1962년 Eversole¹⁾ 등이 기상으로부터 다이아몬드의 합성에 성공한 이후, 열역학적으로는 다이아몬드가 불안정한 영역인 저온, 저압(약 1000°C, 1기압 이내)하에서 여러가지 CVD 방법에 의해 다이아몬드의 합성이 가능함이 밝혀져 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다²⁻⁵⁾. 그중 필라멘트에 의한 열적 CVD는 다른 방법에 비해 장치가 훨씬 간단하며, 또한 비교적 간단한 열분해 반응에 의해 증착이 일어나므로 플라즈마 반응에 비해 반응기구를 규명하기가 용이하다는 장점이 있다. 또 반응조건에 따라 증착속도, 결정성 및 표면형상이 다른 다이아몬드가 생성되는데 이들의 상관성을 이해하고 최적조건을 확립하는 것은 실제 응용에 있어서도 매우 중요한 일이다.

본 논문은 메탄+수소 혼합기체로부터 W 필라멘트에 의한 열적 CVD 방법으로 다이아몬드 박막을 증착한 결과를 기술하였다. 다양한 입자 크기의 SiC 분말을 이용해 기판을 표면처리하였을 때 분말의 크기가 초기 핵생성 밀도에 미치는 영향을 조사하였으며, 특히 산소의 혼입과 반응기의 압력이 다이아몬드의 결정성장속도와 박막의 결정성에 미치는 영향을 시험하였다.

2. 실험

실험에 사용한 장치의 개략도를 Fig.1에 나타내었다. 내경 65mm, 길이 70cm의 석영관 중앙에 7×17mm²의 Si

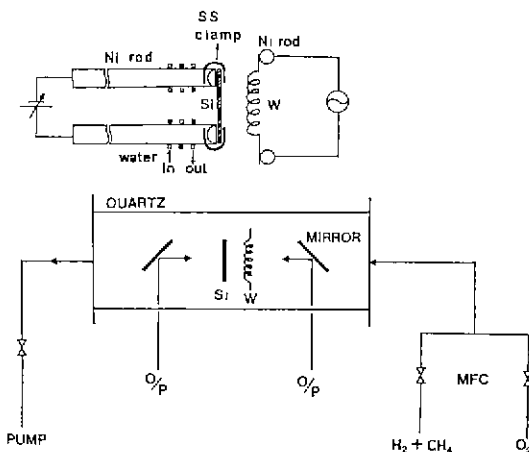


Fig.1 Schematic drawing of the experimental apparatus.

(100) 기판(p-type, 5-10Ωcm)을 두고, 그 앞에 직경 0.5mm, 길이 9cm의 나선형 W 필라멘트를 설치하였다. 기판은 주로 필라멘트의 복사열에 의해 가열되나, 기판 지지대를 냉각하거나 또는 기판지지대를 냉각시키면서 Si 기판에 직접 적류전류를 흘려 주어 가열하여 독립적으로 기판 온도를 조절하였다.

새로운 필라멘트를 처음 사용할 경우에는 초기에 전류가 감소하는 현상이 일어나는데, 이는 W이 메탄과 반응하여 WC로 변하면서 저항이 커지기 때문이다. 따라서 약 1시간 정도 메탄과 반응시켜, 가열해도 더 이상 저항이 변하지 않게 되었을 때 실험에 이용하였으며, W 필라멘트를 2200°C로 유지하기 위해서는 약 27A, 17V AC 정도의 전력이 필요하였다. 필라멘트와 기판의 온도는 각각 저울을 이용하여 광온도계로 측정하였다. 기판의 경우에는 필라멘트가 완전히 가려져 복사에 의한 간섭이 거의 없도록 뒷면을 측정하였으며, Si은 열전달이 좋고 기판 두께가 얇기 때문에 앞면의 온도와 거의 같으리라고 생각된다. 또한 기판의 온도는 증압에 비해 양쪽 끝(Ni 봉과 접하는 부분)이 50-100°C 정도 낮은 분포를 보이므로 중앙부분을 기준으로 조절하였다.

순수한 메탄과 수소 기체를 혼합하여 사용하였으며, 혼합기체와 산소는 각각 유량조절 장치를 통해 반응기에 유입되었다. 또한 총 100sccm의 일정한 유량에서 조절밸브로 펌프의 배기속도를 조절하여 반응기의 압력을 5-100 torr로 변화시켰다. 기타 주요 실험조건은 Table 1과 같다. 적육면체 통의 바닥에 양면 tape를 이용해 Si 기판을 붙이고 여러가지 크기의 SiC 분말을 채워 분당 약 2800회 정도 진동시켜 표면처리한 다음 아세톤으로 초음파 세척하여 사용하였다. 이때 Si 기판의 중앙에 2×2mm²의 tape

Table 1. Experimental Conditions.

Gas	Methane	0.25-10.0vol. %
	Oxygen	0.0-5.0vol. %
	Hydrogen	the rest
Total Flow Rate	100sccm	
System Pressure	5-100torr	
Filament	W φ 0.5mm L9cm	
Substrate	Si(100) 7×17mm ²	
Temperature	W 2200°C	
	Si 900°C	
W-Si Distance	4-6mm	

를 붙여 표면처리를 방지하였으며, 증착 후 표면처리되지 않은 부분에서 생성되는 고립된 입자와 표면 처리된 부분에서 생성되는 박막의 표면형상을 각각 SEM 으로 관찰하였다. 또한 X-선 회절 및 Raman 분광법으로 다이아몬드 박막의 결정성을 분석하였다. 박막의 두께는 파단면을 SEM 으로 관찰하여 측정하였는데, 표면에 약간의 요철(전체 두께의 5% 이내)이 있어 평균값을 구하였다. 이때 기판 온도가 불균일한 점을 고려하여 모든 분석은 기판의 중앙 부분을 택해 행하였다

3. 실험결과

3.1. 표면처리 효과

CVD 에 의한 다이아몬드 증착시 균일한 박막을 얻기 위해서는 기판의 표면처리가 필수적임은 널리 알려져 있다^{6,7)}. 기판 표면처리에 사용한 SiC 분말의 크기가 핵생성 밀도에 미치는 영향을 Fig.2에 나타내었다. SiC #24, 100, 320, 1000분말을 이용해 각각 10분 동안 동일하게 표면처리한 후 메탄 1%의 혼합기체로 2시간 반응시킨 결과로서, 표면 미처리 시편(a)에 비해 SiC 분말의 크기가 증가함에 따라 생성되는 다이아몬드 입자의 수 밀도(number density)가 증가함을 볼 수 있다. 단위 면적당 핵생성 밀도, 즉 입자의 수(SEM 사진에서 직접 세어 구

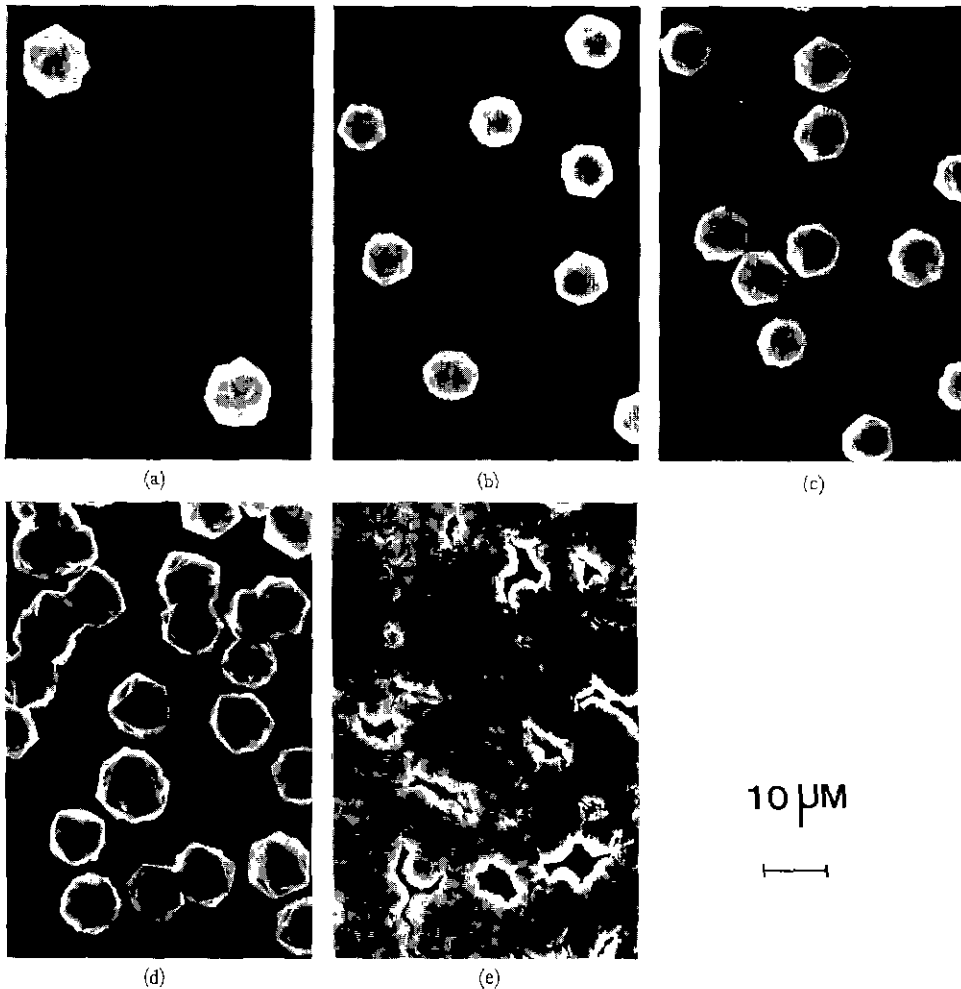


Fig.2. Effects of SiC powder size used for substrate treatment(methane 1%, W 2200°C, Si 900°C, rxn time 2 hrs, F 100sccm, P 20torr, treatment time 10min).

(a) Untreated (b) SiC #1000 (c) SiC #320 (d) SiC #100 (e) SiC #24

합)는 미처리 시편의 경우 약 2×10^4 개/cm²에서 15, 21, 52×10^4 개/cm²를 거쳐, SiC #24로 처리한 경우(e)에는 미처리 시편에 비해 100-1000배 증가해 거의 균일한 박막을 형성하였다.

Fig. 3은 표면처리 시간에 따른 효과를 보여준다. 동일하게 SiC #24분말을 이용해 표면처리 시간을 변화시킨 기관을 사용했을 때, 처리시간이 길어짐에 따라 생성되는 다이아몬드 입자의 수 밀도가 현저히 증가하여 30분 동안 표면처리한 경우(d)에는 완전한 박막을 형성하였다. 또한 Fig. 2, 3을 살펴보면 생성된 다이아몬드 입자 크기의 편차가 적은, 즉 거의 비슷한 크기로 성장하였음을 볼 수 있다. 따라서 기관표면의 핵생성이 가능한 장소는 반응 초기에 이미 거의 포화되어 핵생성이 일어나며, 그 후 같은 시간동안 결정 성장과정을 거쳤으리라고 추정할 수 있다.

한가지 언급해야 할 사항은 표면처리에 사용한 SiC 분말

의 입자 크기가 커질수록 표면처리 효과가 증대된 점이다. #24와 #100의 분말로 표면처리하고 나면 육안으로 식별될 정도로 표면 조도(roughness)가 증가하지만, #1000으로 처리한 경우는 SEM 분석 결과 submicron 크기의 아주 미세한 흠집만이 생성됨을 확인할 수 있을 정도였다. 그러나 #1000분말을 이용해 표면처리한 경우에도 표면처리 시간을 충분히 길게 하면 #24분말에서와 같이 박막 형성이 가능하였다⁶⁾. 한편 다결정 Si를 기관으로 사용하여 grain boundary 기 핵생성 장소로 작용하는지 실험해 보았으나 별 효과가 없었다. 또 15W 아르곤 레이저를 단결정 Si 표면에 주사하여 3-5 μ m의 폭으로 식각한 경우에도 핵생성 장소로서의 역할을 전혀 하지 못하였다. 일반적으로 결정 성장 과정에서 critical embryo의 크기는 수 A-수십 A이므로 초기 다이아몬드 핵생성에 관여하는 표면결함의 크기도 critical embryo를 수용할 수 있는 정도라고 예상

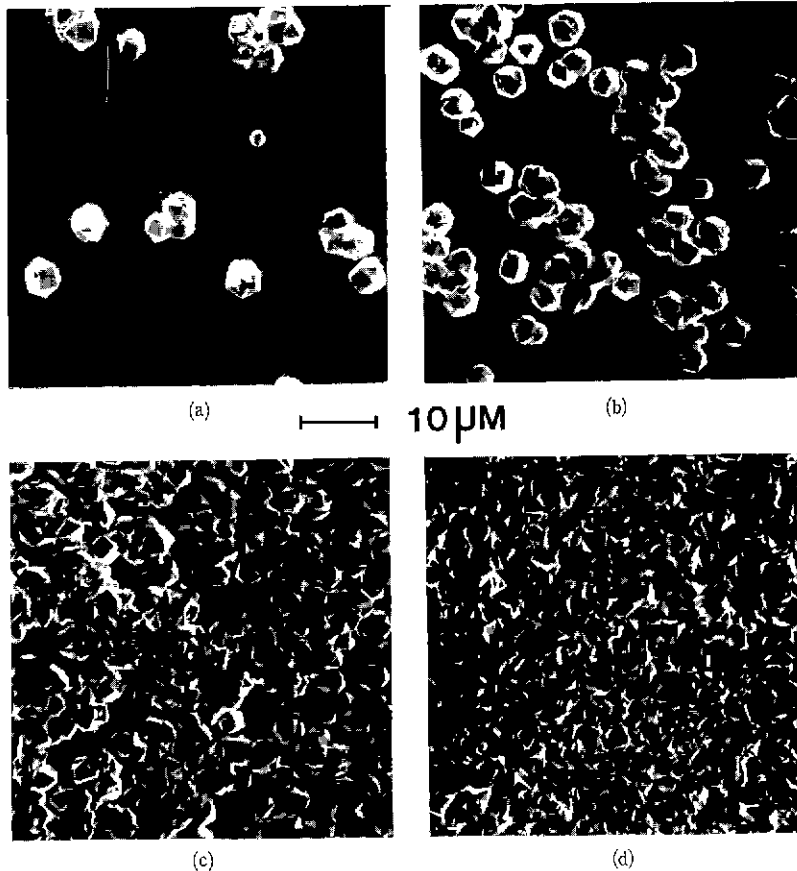


Fig. 3. Effects of surface treatment time (same as in Fig. 2, except for the treatment time, SiC #24). (a) 0.5min (b) 1min (c) 5min (d) 30min

된다. 그런데 특정 크기의 SiC 분말로 표면처리할 때 생성되는 결합의 크기는 일정한 분포를 가질 것이며, 그중 핵생성에 필요한 임계 크기 이상의 결합만이 핵성장장소로 작용할 것이다. 따라서 본 실험결과로 미루어 볼 때, #24~#1000분말에 대해서는 크기가 증가할수록 임계 크기 이상의 결합을 더 효과적으로 생성하는 것으로 보인다. 최근 표면처리된 기판을 부분적으로 남기고, 아르곤 이온 빔을 조사하여 표면처리 효과를 없애 핵생성을 주기적으로 국지화(localize)시킨 흥미로운 보고도 있으나^{8,9)}, 아직까지는 핵생성에 관여하는 표면결합의 실체는 밝혀지지 않고 있다.

3.2. 산소 혼입의 영향

메탄-수소 혼합기체에 소량의 산소를 혼입하여 산소 혼입이 다이아몬드의 결정 성장속도와 표면형상에 미치는 영향을 조사하였다. Fig.4는 메탄 3%의 혼합기체에 산소

를 0~0.9% 혼합시켜 2시간 반응시킨 결과이다. 그림 중 왼쪽은 표면처리시 테이프로 가린 부분에서 생성된 고립된 다이아몬드 입자이며, 오른쪽은 표면 처리된 부분에서 생성된 박막의 SEM 사진이다. 산소를 전혀 혼입하지 않은 경우(a)에는 무정형탄소가 상당량 포함되어 결정면이 거의 발달되지 않은 구형으로 자라는데 비해, 산소의 혼입량이 증가함에 따라 생성된 입자의 크기가 감소하고 결정면이 점차 발달되어 산소 0.9%의 경우(d)에는 (111)면과 (100)면이 뚜렷이 발달한 cubo-octahedron이나 decahedral Wulff-polyhedron 형태의 다이아몬드 입자를 얻었다. 표면처리된 부분에 증착된 박막도 같은 경향을 보이고 있다. Fig.5는 메탄 5%의 경우로서 산소의 혼입량이 증가함에 따라 결정면이 발달되는 동일한 경향을 보인다.

그러나 같은 정도로 결정면이 발달된 다이아몬드 입자

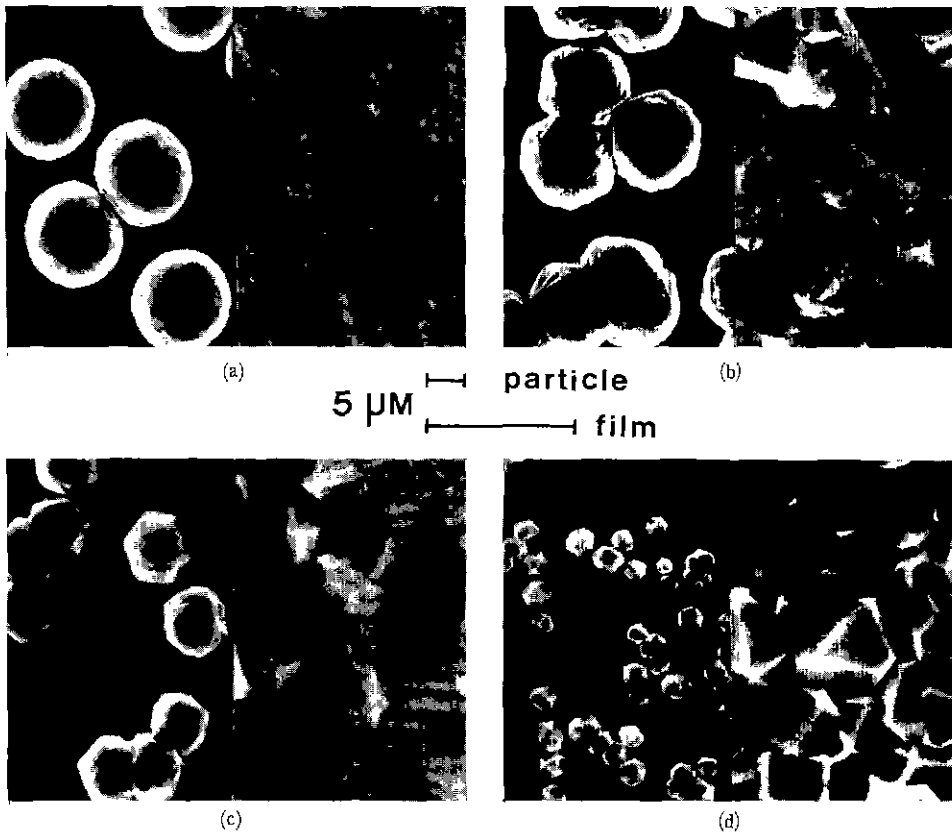


Fig.4. Morphology change by oxygen addition to 3% methane-hydrogen mixture. Left : isolated particle, Right : film(methane 3%, W 2200°C, Si 900°C, F 100sccm, P 20torr, W-Si 6mm, rxn time 2hr). (a) zero (b) 0.3% (c) 0.6% (d) 0.9%

나 박막을 얻기 위해서는 메탄 5%의 경우가 메탄 3% 경우에 비해 약 3배 정도로 더 많은 산소를 요하였다. (Fig. 4의 c, d와 Fig. 5의 c, d를 각각 비교) 소량의 물을 혼입하여도 결정면이 개선되는 유사한 결과가 보고되어 있다^{6,10}. 다이아몬드 CVD에서 과량으로 요구되는 수소의 중요한 역할의 하나는 공증착되는 비다이아몬드 상(흑연이나 무정형탄소 등)을 선택적으로 제거하여 다이아몬드의 성장을 돕는 데 있다. Tanaka¹⁰ 등은 수소 플라즈마에 의한 다이아몬드와 흑연의 식각 실험을 통해, 흑연이 약 50배 정도 빨리 식각되며, 수소에 물을 1.6% 혼입하면 100배로 증가하였다고 보고한 바 있다.

이런 점으로 미루어 볼 때, 메탄-수소 혼합기체에 소량의 산소나 물을 혼입하면 박막의 결정성이 향상되는 것은, 두 경우 공통적으로 생성되는 반응성이 큰 O와 OH 라디칼이 수소보다 비다이아몬드 상을 효과적으로 제거하

기 때문이라 하겠다.

산소의 혼입에 의한 증착속도의 변화를 알아보기 위해 박막의 파단면을 SEM으로 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 산소의 혼입량이 증가함에 따라 일반적으로 증착속도가 감소하며, 이는 Fig. 4와 5에서 보듯이 미처리 기판 부분에서 생성되는 고립된 입자의 크기가 작아지는 결과와 일치한다. 그러나 메탄 농도가 2%, 3%, 5%로 높아질수록 산소의 혼입에 의한 증착속도의 감소는 점차 둔화되어, 메탄 10%의 경우 산소의 혼입량이 증가함에 따라 증착속도가 오히려 증가하다가 다시 감소하는 현상을 보였다. 즉 비다이아몬드 상의 함량(결정성의 정도)이 일정 수준에 도달하면 추가로 첨가되는 산소는 증착속도를 감소시키며, 그 이전의 단계에서는 증가시키는 역할을 한다.

산소의 혼입량에 따른 반막의 결정성 변화를 X-선 회절로 분석하였으며, 그 결과를 Fig 7(메탄 3%)과 Table

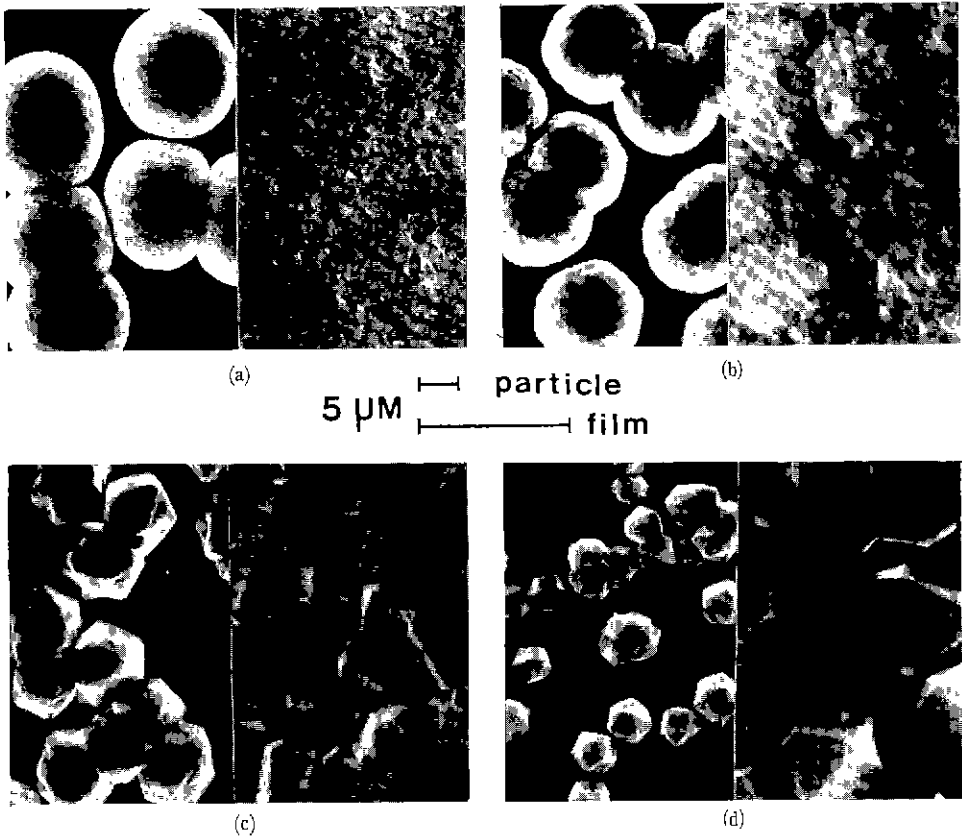


Fig 5. Morphology change by oxygen addition to 5% methane-hydrogen mixture. Left : isolated particle, Right : film (same as in Fig 4 except for the methane 5%).
 (a) zero (b) 1.2% (c) 1.8% (d) 2.4%

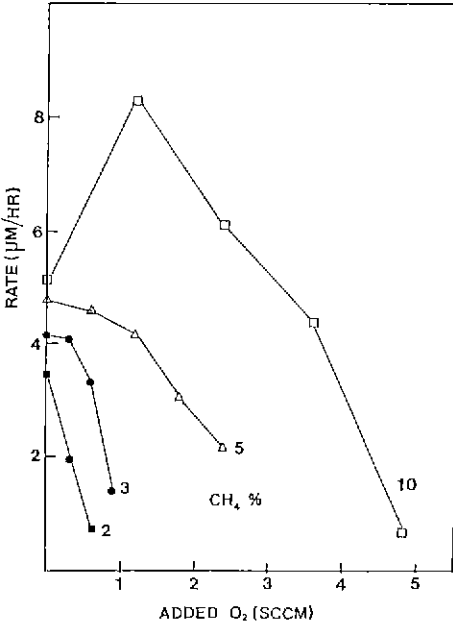


Fig 6. Effect of oxygen addition on the growth rate (W 2200°C, Si 900°C, F 100sccm, P 0.20torr, W-Si 6mm, rxn time 2hrs).

Table 2. Diamond (220)/(111) Intensity Ratio in XRD. (unit . cps)

CH ₄	O ₂	(111)	(220)	(220)/(111)
3%	zero	3950	1350	0.34
	0.3%	9200	650	0.07
	0.6%	10600	350	0.03
	0.9%	5500	—	0.0
5%	zero	3500	1400	0.40
	0.6%	4650	2100	0.45
	1.2%	8200	1500	0.18
	1.8%	12300	600	0.05
10%	2.4%	9200	—	0.0
	zero	2150	2000	0.93
	1.2%	3200	5100	1.59
	2.4%	5500	2750	0.50
	3.6%	6400	2400	0.38

달리 다이아몬드 상만의 증착속도를 반영하는 X-선 회절 피크 강도는 오히려 산소 0.6%까지는 증가하였다가 다시 감소한다. 이는 탄소의 혼입이 없는 경우에 증착된 박막에는 상당량의 비다이아몬드 상을 포함하고 있으며(Fig. 4의 a 참조), 산소의 혼입이 이를 제거함으로써 전체 박막의 두께는 감소하나 다이아몬드 상만의 증착속도는 오히려 증가하였다. 그러나 산소 0.9%의 경우 회절 피크가 다시 감소하는 점이나, 메탄 10%의 경우 증착속도가 커지는 현상은 산소의 비다이아몬드 상에 대한 시각 효과만으로는 잘 설명되지 않으며 또 다른 역할이 고려되어야 한다(고찰 참조). Table 2에서 보듯이 산소의 혼입으로 박막의 결정성(SEM과 X-선 회절강도에 근거)이 개선될수록 (220)/(111) 피크 강도비가 일관성있게 감소하는 것은 흥미로운 결과이다. 이처럼 반응조건에 따라 우선성장 방향이 달라지는 것은 결정의 모양과 유관하며, 좀 더 연구를 요하는 문제이므로 더 이상 언급하지는 않겠다.

또 한가지 주목할 사실은 Fig.5의 (a)처럼 SEM 사진상 결정면이 보이지 않는 경우에도 흑연 결정의 회절피크는 전혀 나타나지 않는다는 점이다. 즉 반응조건에 따라 생성물의 결정성이 나빠지는 이유는 흑연 결정이 X-선 회절 피크를 나타낼 정도 이상의 크기로 독립된 상을 형성하여 혼입되어 있기보다는 단순히 결정 내에 무작위로 존재하는 defect가 점차로 증가하여 규칙적인 다이아몬드 결정구조가 파괴되어 무정형 탄소 형태로 변해감을 암시한다.

3.3. 기체 압력의 영향

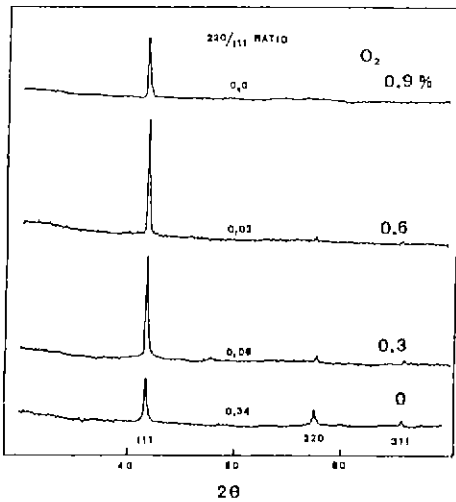


Fig 7. XRD spectra of diamond films deposited on Si (100) at different oxygen concentrations (same as in Fig.4).

2에 보였다. 메탄 3%의 경우 산소의 양이 0.9%까지 증가할 때 증착속도가 단조롭게 감소하는 Fig.6의 결과와는

Fig.8은 메탄 2%, 산소 0.3%, 총유량 100sccm의 동일한 조건에서 베기속도만을 조절하여 기체의 압력을 5-100torr로 변화시킨 경우 증착된 입자 및 박막의 SEM 사진이다. 압력이 낮은 5torr의 경우(a)에는 결정면이 전혀 보이지 않는 구형의 입자로 차라지만, 20torr 이상의 경우 압력이 증가함에 따라 입자의 크기는 작아지는 반면 결정면이 개선되는 경향을 보이고 있다. 그림 중 (d)는 3배로 확대하여 찍은 사진이다. 한편 압력에 따른 증착속도(Fig.9)는 20torr에서 최대치를 보이고 그 전후에서는 크게 감소하고 있다. 이처럼 기체 압력에 따라 증착물의 결정성과 증착속도가 달라지는 이유는 결정성장에 참여하는 활성종의 생성과 재결합에 의한 소멸이 압력에 의해 크게 영향을 받아 기판 표면에 도달하는 활성종의 농도와 그 상대적 비율이 달라지기 때문이라 여겨진다¹¹⁾.

반응기의 압력에 따른 결정성 변화를 확인하기 위해

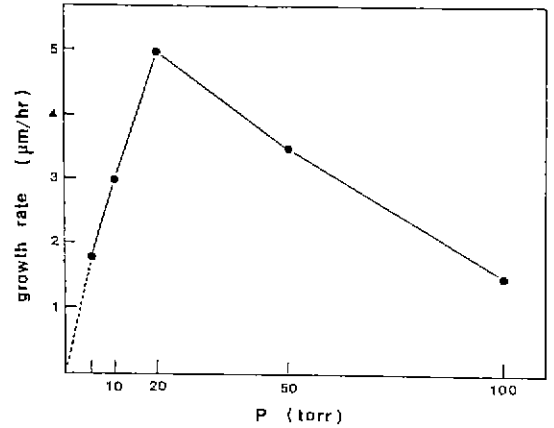


Fig.9. Effect of gas pressure on the growth rate (same as in Fig.8)

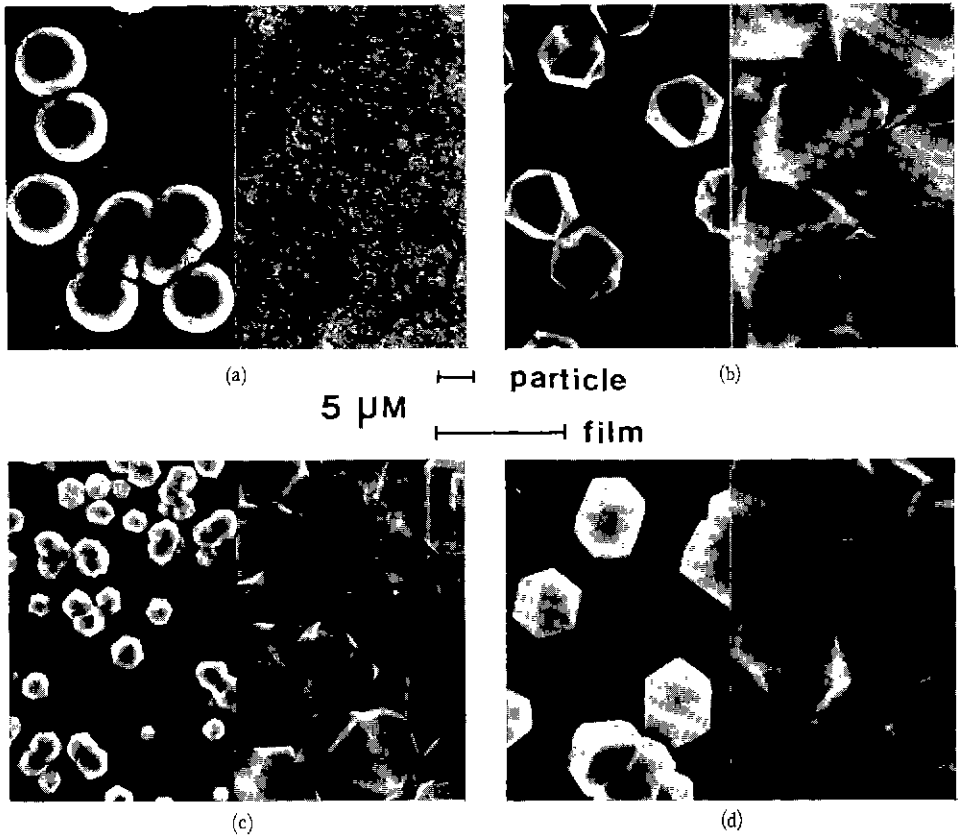


Fig.8. SEM micrographs showing the effect of gas pressure(methane 2%, oxygen 0.3%, F 100sccm, W-Si 4 mm, W 2200°C, Si 900°C, rxn time 2hr).
 (a) 5torr (b) 20torr (c) 50torr (d) 100 torr

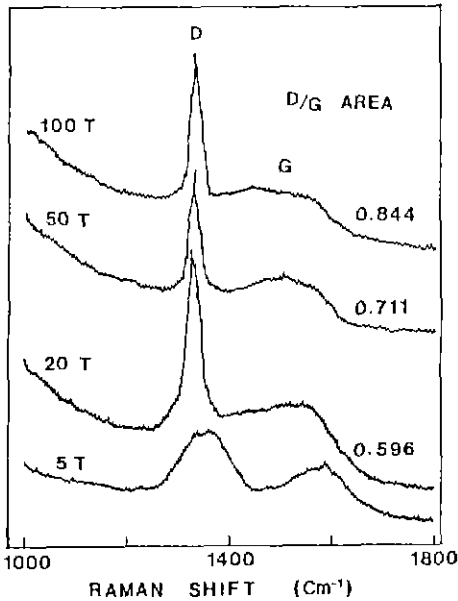


Fig.10. Raman spectra showing the effect of gas pressure (same as in Fig.8).

Raman 분광 분석을 행하여 Fig.10에 나타내었다 그림 중 1332cm^{-1} 에 다이아몬드의 특성 피크가, 흑연과 무정형 탄소 등 비다이아몬드 상의 피크가 $1400\text{--}1600\text{cm}^{-1}$ 에서 넓게 나타나는데, 비다이아몬드 상의 Raman 산란 단면적이 다이아몬드에 비해 약 50배 정도 크다고 알려져 있다¹²⁾. 결정면이 전혀 없는 5torr의 경우에는 다이아몬드 피크가 거의 보이지 않는 반면, 압력이 증가함에 따라 다이아몬드/비다이아몬드 피크의 면적 비가 0.596에서 0.844로 증가하였는데 이는 결정면이 점차 발달되는 Fig.8의 SEM 결과와 잘 일치하고 있다. 그러나 SEM 사진 상으로는 순수한 다이아몬드 결정으로 보이는 100torr의 경우에도 비다이아몬드 상을 포함하고 있음을 알 수 있다.

Fig.11에서 압력변화에 따른 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 전체적인 피크강도가 20torr에서 최대치를 보이며, 압력이 증가하여 증착속도가 감소함에 따라 피크의 강도도 감소한다. 그러나 압력이 증가하여 결정성이 개선될 수록, 산소 혼입의 경우와 마찬가지로 (220)/(111) 피크비가 단조롭게 감소하는 일관된 경향을 보이고 있다.

4. 고 찰

산소의 혼입이 비다이아몬드 상의 선택적 식각을 촉진

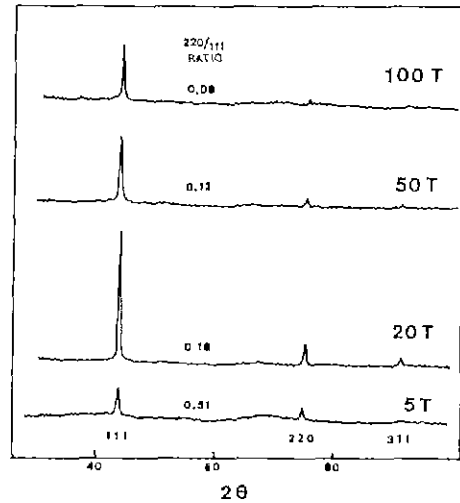


Fig.11. XRD spectra showing the effect of gas pressure (same as in Fig.8).

시키 박막의 결정성이 개선되는 것은 이미 언급하였다. 여기서는 산소가 증착속도에 미치는 영향을 고찰하고자 한다. 산소 혼입의 선택적 식각 효과만을 고려한다면 증착속도는 점차 감소하리라고 예상되지만, Fig.6의 결과를 보면 그 요인만으로는 설명되지 않는 점이 있다. 첫째, 메탄 10%에서 증착속도가 증가한 것과, 둘째, 산소의 혼입량이 많아지면 증착속도가 식각 효과로는 설명하기 어려울 정도로 급격히 감소하며, 다이아몬드 상만의 증착속도(X-선 회절 분석에 근거)도 감소한 점이다. 즉 증착속도의 증가와 감소의 서로 상반된 효과를 보이는데, 이는 산소 혼입이 선택적 식각 효과(결정성을 좌우)뿐만 아니라 기상에서의 조성분포(증착속도를 좌우)에도 영향을 미치기 때문으로 여겨진다. 그 증 후자의 경우는 메탄 또는 메탄의 열분해로 생성되는 증착반응의 전구체(precursor)의 농도가 높거나, 산소의 농도가 높을 때 더 효과적으로 나타난다. 즉 각각의 경우에 산소는 아래의 잘 알려진 라디칼 반응¹³⁾을 통하여 미분해 메탄의 분해를 돕거나(반응 2, 3), 열분해 생성물(주로 C_2H_2 , C_2H , CH_2 , CH_3)들을 안정한 CO로 변하게 하여(반응 4-8) 증착속도를 변화시킬 수 있을 것이다

- | | |
|--|----------------------------------|
| (1) $\text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}$ | $E_a = 105.15 \text{ kcal/mole}$ |
| (2) $\text{CH}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{OH}$ | $E_a = 8.54$ |
| (3) $\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | $E_a = 2.64$ |
| (4) $\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$ | $E_a = 28.7$ |

- (5) $CH_2 + O_2 = CO + OH + H$ $E_a = 1.45$
- (6) $C_2H_2 + O = CH_2 + CO$ $E_a = 0.5$
- (7) $C_2H_2 + OH = C_2H + H_2O$ $E_a = 15.1$
- (8) $C_2H + O_2 = HCO + CO$ $E_a = 0.0$

두 종류의 반응 중 어느 쪽이 지배적인가는 혼합기체 중 메탄 및 산소의 양과 접촉시간에 의존할 것이다. 즉 메탄의 함량이 10%로 높은 경우에는 미분해 메탄이 상대적으로 많으며, 이때 산소는 이의 분해를 촉진시켜 증착속도가 빨라질 것이다. 한편 산소/메탄 비율이 일정값을 넘어 서면(이 값은 메탄 %가 커지면 따라서 커진다). 전구체의 농도를 줄여 증착속도가 감소하게 될 것이며, Fig.6의 감소 영역이 이에 해당된다고 본다. 본 실험에서 포물선 유속 분포를 가정하여(Raynold # < 1)유입되는 메탄의 양 중 박막 증착에 소비된 탄소의 비율을 측정된 박막의 두께로 부터 내략 계산할 때 메탄 2, 3, 5, 10%의 경우 반응기의 단위면적당 전환율(conversion ratio)은 각각 0.61, 0.51, 0.35, 0.19로 주어진다. 즉 메탄의 함량이 높을수록 박막 증착에 소비되지 않고 그대로 베기되는 메탄(물론 이중에는 상당량의 아세틸렌도 포함된다.)의 양이 증가함을 의미하며, 이는 위에 제시한 산소의 메탄 분해 촉진 역할을 간접적으로 뒷받침하고 있다.

한편 메탄 5%, 20torr, 2500K에서의 산소 혼입에 따른 각 화합물의 열역학적 평형 분포를 계산한 결과²⁴⁾, 산소 혼입 1%에서는 각 화합물의 몰분율이 거의 변화가 없지만 산소의 양이 증가함에 따라 메탄의 열분해 생성물(CH₂, CH₃, C₂H, C₂H₂ 등)의 몰분율이 현저히 감소하여 산소 3%, 5%의 경우에는 거의 존재하지 않고 모두가 안정한 CO, CO₂의 형태로 존재함을 알 수 있다. 그 예로 산소량이 0, 1, 2, 3, 5%로 변환할 때 C₂H₂의 몰분율은 각각 9.53E-3, 9.52E-3, 3.42E-3, 6.37E-14, 2.26E-15로 각각 변화했다. 즉 산소/메탄 비가 약 0.5이상(메탄 농도가 다를 때에도 같은 경향)이 되면 기상에서의 전구체 조성이 크게 변하여, 증착속도가 급격히 감소하는 Fig 6의 결과를 간접적으로 뒷받침하고 있다.

Kawato와 Kondo¹⁹⁾는 본 실험과 유사한 조건에서 산소의 혼입이 증착속도를 증가시킨다고 보고하였으나, 그들은 메탄 및 산소의 농도를 바꾸어 가면서 체계적인 연구를 수행하지 않았고, 또한 산소가 없는 경우 본 실험의 결과에 비해 증착속도가 5-10배 낮은 것으로 보아 미분해 함량이 상대적으로 높았기 때문으로 추정된다.

5. 결 론

1) 기판의 표면처리에 의해 다이아몬드의 초기 핵생성 밀도가 현저히 증가하여 미처리 기판의 경우 약 2×10^4 개/cm²에서 SiC 분말로 표면처리하면 약 1000배 정도의 증가를 보였다.

2) 메탄+수소 혼합기체에 소량의 산소를 혼입하면 비다이아몬드 상에 대한 식각 효과가 증대되어 결정성이 현저히 개선되었다. 메탄의 농도가 10% 정도로 높을 경우 소량의 산소는 미분해 메탄의 분해를 촉진시켜 증착속도가 증가하지만, 메탄의 농도가 3% 이하로 낮거나 또는 메탄 농도가 높지만 산소의 혼입으로 박막의 결정성(비다이아몬드 상의 함량 정도)이 일정수준을 나타내는 조건하에서 추가로 산소를 첨가하면 항상 증착속도가 감소하였다.

3) 기체의 압력을 5-10torr로 변화시키면 증착속도는 20torr에서 최대치를 보였으며, 결정성은 압력이 높을수록 개선되었다.

REFERENCES

1. W.G. Eversole, "Synthesis of diamond," U.S. Pat. No. 3030188, Apr. 17 (1962).
2. S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka, "Growth of Diamond Particles from Methane-Hydrogen Gas," *J. Mater. Sci.*, **17**, 3106 (1982).
3. C.P. Chang, D.L. Plamm, D.E. Ibboston and J. A. Mucha, "Diamond Crystal Growth by Plasma CVD," *J. Appl. Phys.*, **63**, 1744 (1988).
4. A. Sawabe and T. Inuzuka, "Growth of Diamond Thin Films by Electron-Assisted CVD and Their Characterization," *Thin Solid Films*, **137**, 89 (1986).
5. L.M. Hanssen, W.A. Carrington, J.E. Butler and K.A. Snail, "Diamond Synthesis Using an Oxygen-Acetylene Torch," *Mater. Lett.*, **7**, 289 (1988).
6. 서문규, 강동균, 이지화, "W Filament CVD에 의한 Diamond의 합성," 한국요업학회지, **26** (4), 550 (1989).
7. Y. Mitsuda, Y. Kojima, T. Yoshida and K.

- Akashi, "The Growth of Diamond in Microwave Plasma Under Low Pressure," *J Mater. Sci.*, **22**, 1557 (1987).
8. N. Sato and T. Yonehara, "Manipulation of Si Nucleation on Artificial Sites of SiN_x ($x < 4/3$) over SiO_2 ," *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 636 (1989).
9. J.S. Ma, H. Kawarada, T. Yonehara, J.I. Suzuki, J. Wei, Y. Yokota and A. Hiraki, "Selective Nucleation and Growth of Diamond Particles by Plasma-Assisted CVD," *ibid*, **55**, 1071 (1989).
10. H. Tanaka, K. Sato, Y. Saito and H. Miyadera, "Effect of Water Addition on Diamond Growth in Methane-Hydrogen Plasma," Proceedings of 8th International Symposium on Plasma Chemistry, p. 2463, Tokyo (1987).
11. K. Seomoon and J. Lee, To Be Published.
12. K.E. Spear, "Diamond-Ceramic Coating of the Future," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 171 (1989).
13. S.J. Harris, A.M. Weiner and R.J. Blint, "Formation of Small Aromatic Molecules in a Sooting Ethylene Flame," *Combust. Flame*, **72**, 91 (1988).
14. K. Seomoon and J. Lee, Unpublished.
15. T. Kawato and K. Kondo, "Effects of Oxygen on CVD Diamond Synthesis," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 1429 (1987).