

열필라멘트 화학증착법을 이용한 다이아몬드 합성에서 평형조성의 계산

최 윤 · 박용찬 · 김재영 · 이시우[†] · 문상흠*

포항공과대학교 화학공학과 재료공정연구실

*서울대학교 공과대학 화학공학과

(1994년 1월 31일 접수, 1994년 9월 8일 채택)

Thermodynamic Calculation of Equilibrium Compositions in the Diamond Synthesis Using Hot-Filament Chemical Vapor Deposition Method

Yoon Choi, Yong Chan Park, Jae-Young Kim, Shi-Woo Rhee[†] and Sang Heup Moon*

Laboratory for Advanced Materials Processing, Dept. of Chem. Eng., POSTECH

*Dept. of Chem. Eng., Seoul National University

(Received 31 January 1994; accepted 8 September 1994)

요 약

다이아몬드 기상합성에서 과량의 수소존재하에서 H_2 - CH_4 , H_2 - CF_4 , H_2 - CH_3Cl 및 H_2 - CS_2 계의 반응온도에 대한 열역학적 평형조성이 계산되었다. 산소 및 질소원료가 첨가된 경우 반응생성물로서 기체 화학종뿐만 아니라 고체상의 흑연 조성의 변화도 계산되었다. 평형조성에서 아세틸렌 및 메틸 라디칼의 농도를 최대를 유지하기 위한 반응온도는 약 2,000 K 근처로 나타났다. H_2 - CF_4 및 H_2 - CH_3Cl 계에서는 HF 및 HCl 형성반응이 열역학적으로 유리하게 나타났다. 반응생성물인 고체상 흑연의 평형조성은 산소기체의 존재 유무에 가장 크게 영향을 받는 것으로 나타났다.

Abstract—The thermodynamic equilibrium compositions of H_2 - CH_4 , H_2 - CF_4 , H_2 - CH_3Cl , and H_2 - CS_2 systems used in the vapor-phase synthesis of diamond were calculated as a function of temperature in the presence of excess H_2 gas. The composition changes of solid-phase graphite as well as gas species were also investigated, when oxygen and nitrogen sources were incorporated into the systems. It was proved that the reaction temperature to maintain the maximum amount of C_2H_2 and CH_3 species in the equilibrium compositions was about 2,000 K. In the H_2 - CF_4 and H_2 - CH_3Cl systems, the formation reactions of HF and HCl were thermodynamically favorable. The equilibrium composition of solid-phase graphite reaction product was affected most strongly by the presence of oxygen sources.

1. 서 론

다이아몬드는 모든 결정질의 고체 중에서도 특히 우

수한 특성을 많이 가지고 있다. 즉, 경도, 열전도도, 내열, 내화학성, 내방사성, 높은 전기저항성, 도핑(doping)에 의한 반도체성, 작은 유전율, 높은 hole 이동도, 넓은 광

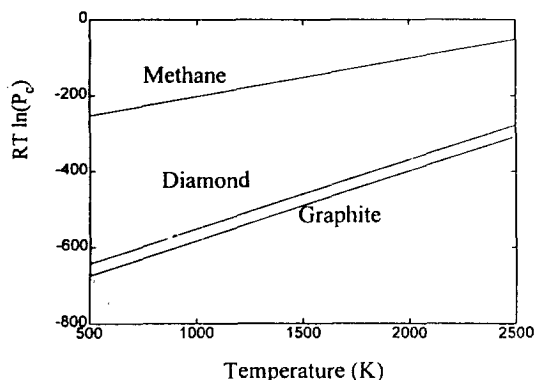


Fig. 1. Chemical potential of carbon in methane, diamond, and graphite[8].

투과성 등의 우수한 특성 때문에 많은 연구가들의 관심을 끌어들였다[1-5]. 이러한 우수한 특성에도 불구하고 1970년대까지는 다이아몬드가 열역학적으로 안정한 영역인 초고온, 고압하[6]에서 주로 벌크 형태로 제조되어 왔다. 이에 따라 형태적 제한과 인조합성의 어려움으로 인해 공업적 용도로써 사용이 극히 제한되어 왔다. 하지만 1980년대 초반 기상으로부터 박막형태의 다이아몬드 합성이 가능해짐에 따라 다이아몬드 사용환경이 훨씬 넓어지게 되었다. 화학증착법에 의한 다이아몬드 합성공정은 탄화수소 및 수소기체 등을 이용하여 저압에서 다이아몬드를 합성하는데 혼합기체를 활성화하는 방법에 따라 고온의 열원을 사용하는 열적 방법과 플라즈마를 사용하는 플라즈마법으로 크게 나누어질 수 있다[7].

Fig. 1에서 보듯이 Kata[8]는 메탄이 탄소와 수소로 분해된다는 가정하에 메탄, 흑연, 다이아몬드 각각에 대하여 탄소의 평형증기압을 각 온도에 따라 계산하였다. 이 결과 메탄의 화학포텐셜(chemical potential)은 흑연이나 다이아몬드의 화학포텐셜 보다 훨씬 높은 것으로 나타난 반면 흑연과 다이아몬드의 경우에는 다이아몬드의 화학포텐셜이 주어진 온도구간(500 K < T < 2,500 K)에서 약간 높은 것으로 나타났다. 예를 들어, 298 K, 1 atm의 조건하에서 다이아몬드와 흑연의 자유에너지 차이는 약 500 cal/mole의 작은 차이로 계산된다.

하지만 저압에서 흑연에 비해 열역학적으로 불안정한 다이아몬드가 합성되는 이유는 두 상의 생성반응이 화학평형 보다도 반응속도인자에 의해 주로 결정되기 때문으로 보고되고 있다[9, 10]. 고온에서의 기상반응은 다이아몬드의 핵생성 및 성장에 영향을 주고, 반응기체의 조성은 다이아몬드 박막의 결정성 등에 영향을

미치는 것으로 알려져 있기 때문에 반응기체들의 반응에 대한 관심이 집중되고 있다[7].

다이아몬드 합성반응에서 평형조성의 계산은 반응에 대한 완전한 정보를 제공해 줄 수는 없으나, 다이아몬드와 흑연의 작은 화학포텐셜 차이로 인해 반응계 내에서 어느 화학종이 주로 반응에 참여할 것이라는 예측을 가능하게 해준다. Sommer 등[11]은 수소-메탄계의 온도에 따른 열역학적 평형조성을 계산하여 고체상 탄소와 기상화학종의 종류 및 조성변화를 고찰하였고, Kim 등[12]은 수소-메탄계의 다이아몬드 열필라멘트 화학증착에서 실험결과를 열역학 평형조성과 비교함으로써 다이아몬드 증착구동력을 예측하였다. 본 연구에서는 탄화수소연료로서 메탄 이외에도 할로젠원소 등을 포함하는 화합물을 이용하여 평형조성을 구하였다. 즉, H_2-CH_4 , H_2-CF_4 , H_2-CH_3Cl , H_2-CS_2 , 산소 또는 질소가 첨가된 $H_2-CH_4-O_2$, $H_2-CF_4-O_2$, $H_2-CH_3Cl-O_2$, $H_2-CS_2-O_2$ 및 $H_2-CH_4-N_2$ 계 등의 평형조성을 구하여 반응화학종을 고찰하였다.

2. 열역학 계산

반응을 수반하는 혼합물계의 평형조성을 산출하는 방법에는 일반적으로 화학양론적 방법 및 비화학양론적 방법의 두 가지가 있는데, 전자는 포함되는 화학반응 모두에 대하여 평형상수를 산출하고 개개의 반응 진행도와 각 화합물 및 원소의 수지식을 이용하여 평형조성을 계산하는 방법임에 반해, 후자는 계 내에 존재하는 화합물 각각의 Gibbs 자유에너지를 산출하고 원소보존법칙을 만족시키면서 전체 자유에너지를 최소화시켜 평형조성을 얻는 방법이다. 그러나 후자의 경우가 더욱 안정적인 평형조성을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다[13, 14].

다성분 및 다상의 화학반응계인 본 열필라멘트 화학증착에서 평형조성의 열역학 계산은 온도, 압력 및 질량이 일정한 조건과 Gibbs 상법칙(phase rule)을 따르는 조건하에서 반응계의 전체 자유에너지를 최소화시킴으로써 평형조성을 얻는 SOLGASMIX-PV 코드를 이용하여 수행되었다[15, 16]. 계산에 필요한 열역학 데이터는 관찰하고자 하는 반응계의 응축 및 기상 성분의 표준생성엔탈피 및 Gibbs 자유에너지이고, 계산에 사용되는 모든 열역학 데이터는 JANAF 열역학 테이블로부터 구하였다. 반응화학종의 양론비, 반응원소의 초기 몰 수 및 계의 온도 및 압력이 입력데이터로 사용되었다. 입력변수를 변화시켜 온도 변화에 따른 평형조성의 변화를 계산할 수 있다.

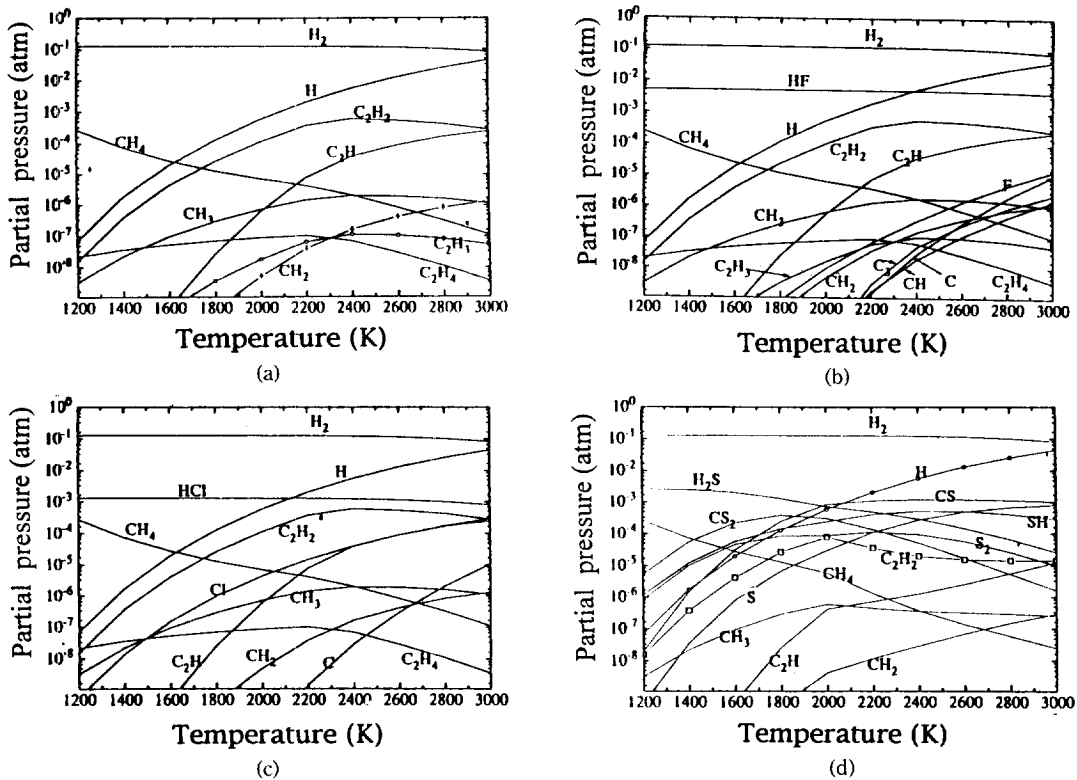


Fig. 2. Equilibrium mole fraction of (a) $\text{H}_2(99\%)\text{-CH}_4(1\%)$, (b) $\text{H}_2(99\%)\text{-CF}_4(1\%)$, (c) $\text{H}_2(99\%)\text{-CH}_3\text{Cl}(1\%)$, and (d) $\text{H}_2(99\%)\text{-CS}_2(1\%)$ as a function of temperature at the total pressure of 0.135 atm.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 (a) $\text{H}_2(99\%)\text{-CH}_4(1\%)$, (b) $\text{H}_2(99\%)\text{-CF}_4(1\%)$, (c) $\text{H}_2(99\%)\text{-CH}_3\text{Cl}(1\%)$ 및 (d) $\text{H}_2(99\%)\text{-CS}_2(1\%)$ 화학조성을 갖는 반응계에 대하여 압력이 0.135 기압일 때의 반응온도에 따른 평형조성값을 보여준다. 그림에서 계산 결과에 포함된 심볼은 곡선이 교차되면서 혼돈이 되는 것을 막기 위해 삽입하였다. 열필라멘트 화학증착법에서 필라멘트의 온도는 약 2273 K 정도로 유지된다. 약 2273 K를 기준으로 해서 생성된 화학종의 양을 비교해 보면 (a)의 경우 H, C_2H_2 , C_2H 및 CH_3 등의 순으로, (b)의 경우 HF, H, C_2H_2 및 C_2H 등의 순으로, (c)의 경우 H, HCl, C_2H_2 , Cl 등의 순으로, (d)의 경우 H, CS, SH, H_2S 등의 순으로 각각 나타났다. 카본원료로서 CF_4 및 CH_3Cl 의 할로젠 화합물을 사용한 경우 HF 및 HCl 형성이 아주 유리하게 일어날 수 있음을 알 수 있다.

한편 다이아몬드 박막의 성장시 수소원자의 역할은 다이아몬드 표면과 SP^3 결합을 하여 SP^2 결합을 갖는 흑연의 성장을 막고 흑연을 다이아몬드 보다 우선적으로

에칭해 냄으로써 다이아몬드 성장에 기여하는 것으로 알려져 있다[17-21]. 다이아몬드 표면에 결합된 수소 원자는 외부의 수소원자에 의해 수소분자로 탈착됨으로써 표면을 활성화시켜 다이아몬드 성장 화학종(growth species)인 메틸 및 아세틸렌 라디칼 등의 탄화수소 라디칼이 반응할 수 있는 자리를 제공하게 된다. 반면에 F 및 Cl이 참여하는 경우는 Fig. 2의 (b)와 (c)에서 보듯이 불소(F) 및 염소(Cl) 원자가 각각 다이아몬드 표면에 결합된 수소원자와 결합하여 HF 및 HCl로 탈착되는 활성화반응이 열역학적으로 유리함을 알 수 있다. 또한 $\text{CF}_4\text{-H}_2$ 계 및 CH_3Cl 계에서는 저온에서도 HF 및 HCl이 형성되며, 그 평형 농도는 메탄-수소계의 수소라디칼 농도 보다 크고 이에따라 기판의 에칭에 참여할 것으로 생각된다. 이는 메탄-수소계에 할로젠 화합물을 첨가하거나 혹은 메탄 대신 할로젠을 포함하는 탄화수소화합물을 이용하여 낮은 기판 온도에서 다이아몬드를 증착시키려는 것과 맥락을 같이 하는 것이라 할 수 있다.

일반적으로, 다이아몬드를 성장시키는 반응에 참여하는 화학종은 메틸 및 아세틸렌 라디칼로 알려져 있다

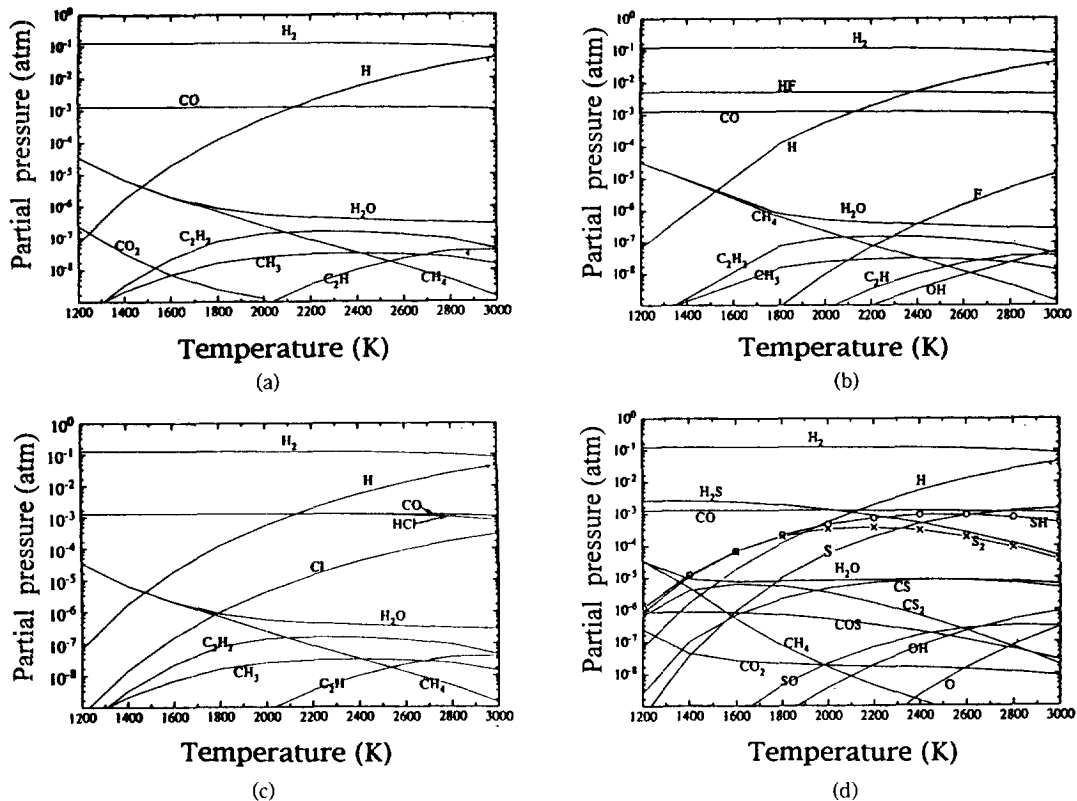


Fig. 3. Equilibrium mole fraction of (a) $\text{H}_2(98\%)\text{-CH}_4(1\%)\text{-O}_2(1\%)$, (b) $\text{H}_2(98\%)\text{-CF}_4(1\%)\text{-O}_2(1\%)$, (c) $\text{H}_2(98\%)\text{-CH}_3\text{Cl}(1\%)\text{-H}_2\text{O}(1\%)$, and (d) $\text{H}_2(98\%)\text{-CS}_2(1\%)\text{-O}_2(1\%)$ as a function of temperature at the total pressure of 0.135 atm.

[10]. 실제로 $\text{H}_2\text{-CH}_4$ 계의 열필라멘트 화학증착실험 증착외산을 이용하여 반응에 참여하는 기체화합종을 측정 한 결과 메틸, 아세틸렌 및 에텐(C_2H_4)이 주요 화학종으로 관찰된 것으로 알려져 있다[22]. Fig. 2(a), (b), (c)의 경우 아세틸렌 및 메틸라디칼의 농도가 약 2,400 K 근처의 온도에서 최대가 됨을 알 수 있다. 일반적으로 열필라멘트 화학증착법을 이용한 다이아몬드 합성공정에서 필라멘트의 온도는 약 2,000-2,500 K 범위로 유지되는데[7], 이는 열역학적인 관점에서 볼 때 다이아몬드 성장에 주로 참여하는 것으로 알려진 아세틸렌 및 메틸라디칼의 농도를 최대로 유지할 수 있는 조건임을 알 수 있다. (d)의 CS_2 카본원료의 경우는 (a), (b), (c)의 경우 보다 아세틸렌 및 메틸라디칼의 최고 농도를 유지하는 온도가 약 400 K 낮은 2,000 K로 나타났다. CS_2 를 이용한 경우 C_2H_2 및 CH_3 의 형성을 위하여 CH_4 , CF_4 , CH_3Cl 의 경우보다 상대적으로 필라멘트 온도를 낮게 유지하는 것이 열역학적으로 유리함을 알 수 있다. 하지만 CS_2 의 경우 다른 카본원료에 비해 다이아몬드의 성장화합종인 C_2H_2 및 CH_3 의 분압은 10배 이상 낮은

것으로 나타났다.

Fig. 3은 (a) $\text{H}_2(98\%)\text{-CH}_4(1\%)\text{-O}_2(1\%)$, (b) $\text{H}_2(98\%)\text{-CF}_4(1\%)\text{-O}_2(1\%)$, (c) $\text{H}_2(98\%)\text{-CH}_3\text{Cl}(1\%)\text{-O}_2(1\%)$ 및 (d) $\text{H}_2(98\%)\text{-CS}_2(1\%)\text{-O}_2(1\%)$ 의 반응계에 대하여 0.135기압하에서 반응온도에 따른 평형조성값을 보여준다. 일반적으로 산소가 첨가됨으로써 기판표면 및 기상에서의 반응성이 향상되고 흑연 및 비정질카본의 증착을 억제하여 증착속도 증가 및 결정성이 좋은 다이아몬드 합성에 유리하게 작용하는 것으로 알려져 있다[23]. 산소원료로서 H_2O 이외에 CO , CO_2 및 H_2O 를 이용하여 계산한 결과 평형조성에는 거의 차이가 없었다. 산소가 첨가된 계에서는 CO 화학종의 농도가 모든 반응온도 구간에서 약 1.0×10^{-3} 기압 정도로 공통적으로 높게 나타난 반면 아세틸렌 및 메틸라디칼의 농도는 상대적으로 낮은 약 $1.0 \times 10^{-7}\text{-}1.0 \times 10^{-8}$ 기압 범위로 나타났고, 특히 CS_2 카본원료의 경우 약 100배 이상 더 낮은 약 $1.0 \times 10^{-9}\text{-}1.0 \times 10^{-10}$ 기압 범위로 관찰되었다.

할로젠화합물 카본원료인 CF_4 및 CH_3Cl 의 경우 HF

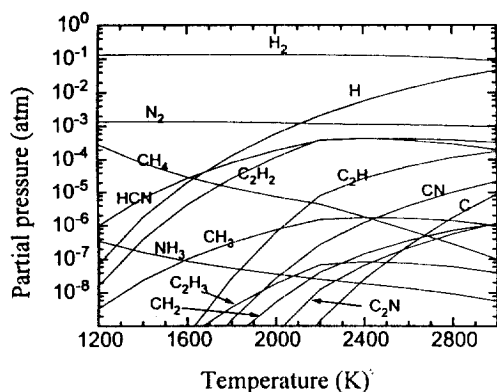


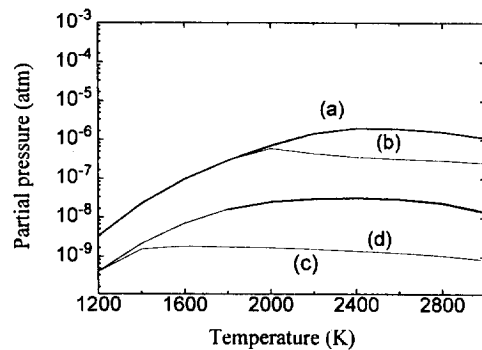
Fig. 4. Equilibrium mole fraction of $\text{H}_2(98\%)\text{-CH}_4(1\%)\text{-N}_2(1\%)$ as a function of temperature. The total pressure is 0.135 atm.

및 HCl 화학종의 양은 열역학적으로 산소존재 유무에는 거의 무관함을 알 수 있다. 또한 수소원자의 양은 Fig. 2 및 3에서 보듯이 탄소원료화합물의 종류 및 산소 존재에 거의 영향을 받지 않고 반응온도에 따라 빠르게 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 탄소원료기체 및 산소원료기체에 비해 수소가 과량으로 존재하는 다이아몬드 기상합성 조건(약 99% H_2) 때문으로 해석된다.

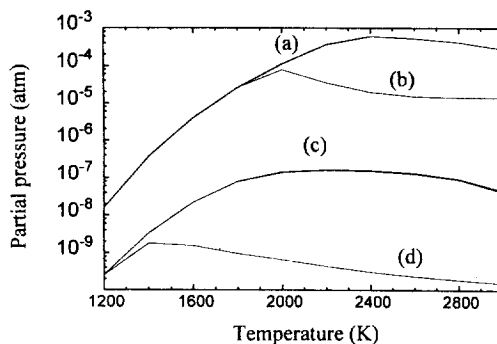
Fig. 4는 $\text{H}_2(98\%)\text{-CH}_4(1\%)\text{-N}_2(1\%)$ 계의 0.135기압 하에서의 반응온도에 따른 평형조성값을 보여준다. Fig. 2와 비교해 볼 때 1%의 질소첨가는 다이아몬드 성장 화학종인 C_2H_2 , C_2H , CH_3 의 양이 수 배 낮아짐을 알 수 있다. 이는 탄화수소 라디칼이 질소원자와 반응하여 CHN, CN 및 C_2N 등의 화학종을 형성하기 때문으로 생각된다. 따라서, 다이아몬드 화학증착실험에서 반응기에 흡입된 공기나 반응기로 공기가 새어들어 가는 현상은 열역학적인 관점에서 볼 때 다이아몬드 박막 성장을 저해할 수 있음을 알 수 있다[24, 25].

Fig. 5는 각 반응계에서 온도변화에 따른 메틸라디칼(A) 및 아세틸렌(B)의 변화를 보여준다. 산소가 참여하지 않은 계에서는 메틸 혹은 아세틸렌 라디칼 양들의 차이는 CS_2 카본원료인 경우를 제외하고는 큰 차이를 보이지 않았다. 열필라멘트 화학증착법에서 필라멘트 온도조건인 2,000-2,500 K 범위 기준으로 볼 때 CH_4 , CH_3Cl 및 CF_4 카본원료인 경우 및 CS_2 카본원료인 경우 산소가 첨가됨에 따라 각각 메틸라디칼은 약 10^2 배 및 약 10^3 배 감소되었고, 아세틸렌라디칼은 약 10^3 및 10^4 배 이상 감소되는 것을 관찰할 수 있다. 이는 산소의 첨가에 따라 CO 및 H_2O 화학종의 생성이 활발해지기 때문이다.

일반적으로 다이아몬드 성장화학종인 메틸 및 아세틸렌라디칼 중 아세틸렌라디칼은 메틸라디칼 보다 흑연



(A)



(B)

Fig. 5. Effect of the presence of oxygen sources on the equilibrium mole fraction of (A) CH_3 and (B) C_2H_2 species. (a) $\text{H}_2(99\%)\text{-CH}_4(1\%)\text{-H}_2(99\%)\text{-CF}_4(1\%)$, $\text{H}_2(99\%)\text{-CH}_3\text{Cl}(1\%)$, (b) $\text{H}_2(99\%)\text{-CS}_2(1\%)$, (c) $\text{H}_2(98\%)\text{-CH}_4(1\%)\text{-O}_2(1\%)$, $\text{H}_2(98\%)\text{-CF}_4(1\%)\text{-O}_2(1\%)$, $\text{H}_2(98\%)\text{-CH}_3\text{Cl}(1\%)\text{-O}_2(1\%)$, (d) $\text{H}_2(98\%)\text{-CS}_2(1\%)\text{-O}_2(1\%)$.

증착을 더 많이 수반하는 화학종으로 알려져 있다[26]. 따라서 산소의 첨가는 기상반응에 대한 열역학적 측면에서도 메틸라디칼에 비해 아세틸렌라디칼의 생성을 상대적으로 더 많이 억제시켜 양질의 다이아몬드 형성에 유리함을 알 수 있다. 실제로 $\text{H}_2(93\%)\text{-CH}_4(7\%)$ 및 $\text{H}_2(88\%)\text{-CH}_4(7\%)\text{-O}_2(5\%)$ 계를 이용하여 열필라멘트 법으로 다이아몬드를 합성하는 경우 질량 spectrometer를 이용하여 분석한 결과 산소첨가에 따른 메틸라디칼 및 아세틸렌라디칼의 양은 각각 약 1/2 및 1/15로 감소되는 것으로 보고되어 지고 있다[23].

Fig. 6은 산소가 첨가되지 않은 계와 산소가 첨가된 계에서 온도변화에 따라 평형상태에서 석출된 고체상 흑연의 양을 보여준다. 이 양은 기상의 단위부피당 석출되는 흑연의 몰수이다. 우선 산소가 첨가되지 않은 경우 CS_2 탄소원료를 제외한 CH_4 , CH_3Cl 및 CF_4 탄

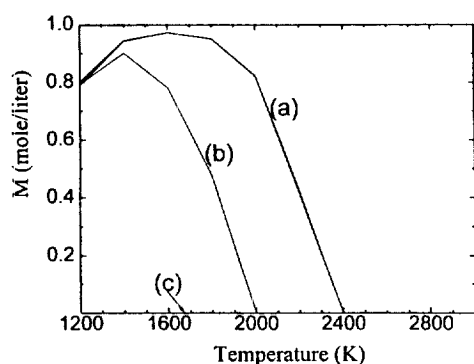


Fig. 6. Effect of the presence of oxygen sources on the equilibrium mole fraction of solid-phase graphite. (a) $H_2(99\%)-CH_4(1\%)$, $H_2(99\%)-CF_4(1\%)$, $H_2(99\%)-CH_3Cl(1\%)$, (b) $H_2(99\%)-CS_2(1\%)$, (c) all the cases with O_2 .

소원료계에서 고체상 흑연의 평형조성 값이 탄소원료 종류에 따라 영향이 거의 없는 것으로 나타났다. CS_2 의 온도에서는 흑연의 에칭이 일어나 약 2,000 K 이상에서는 흑연이 존재하지 않는 반면, CH_4 , CH_3Cl 및 CF_4 의 경우 약 1,600 K 이하의 온도에서는 흑연의 증착이 일어나고 그 이상에서는 흑연의 에칭이 일어나 2,400 K 이상에서는 고체상의 흑연은 존재하지 않음을 알 수 있다. 하지만 산소가 첨가된 경우에는 계산된 전 영역에서 고체상의 흑연은 존재하지 않았다.

한편, 다이아몬드가 아닌 탄소 성분의 수소원자 및 산소에 의한 에칭속도는 다이아몬드에 비해 훨씬 높은 것으로 알려져 있다[17-21]. 하지만 열역학적인 관점으로만 볼 때 수소원자의 양은 산소의 존재 유무에 관계없이 주로 반응계의 온도에 의존하기 때문에 수소원자 보다는 산소에 의한 흑연의 에칭이 더 현저함을 알 수 있다. 따라서 산소가 첨가된 계에서는 산소원료가 없는 계에 비해 저온에서 흑연상이 상대적으로 적게 존재하는 양질의 다이아몬드를 형성할 수 있음을 열역학적으로 알 수 있다.

4. 결 론

(1) 열필라멘트 다이아몬드 기상합성 반응에서 평형조성의 열역학 계산 결과는 실제 반응에 참여하는 화학종의 양의 크기순서에 있어서 대체로 일치되는 경향을 보여주었다.

(2) 탄소원료로써 CH_4 , CF_4 , CH_3Cl 을 사용한 경우 열역학적으로 아세틸렌 및 메틸라디칼의 농도를 최대로 유지하기 위한 온도 범위는 약 2,000-2,500 K 범위

로 나타난 반면 CS_2 의 경우는 그 보다 약 400 K 정도 낮은 온도 범위로 나타났다.

(3) 카본원료로 CF_4 및 CH_3Cl 의 할로겐화합물인 경우 저온 영역에서 HF 및 HCl 형성반응이 열역학적으로 중요함을 알 수 있다.

(4) 카본원료기체-수소계에 산소원료 기체가 첨가된 경우의 평형조성에서 다이아몬드 증착화학종인 아세틸렌 및 메틸라디칼의 양은 공통적으로 감소되었으나, 아세틸렌라디칼의 감소가 상대적으로 더 크게 나타났다.

(5) 고체상 흑연의 평형조성은 산소원료의 존재 유무에 가장 크게 영향을 받는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. Badzian, A. R., Bachmann, P. K., Hartnett, T., Badzian, T. and Messier, R.: "Diamond Thin Films Prepared by Plasma Chemical Vapor Deposition Processes", pp. 63-77 in Proceedings of the European Research Society Meeting, Vol. XV. Les Additions de Physique, Paris, France(1987).
2. Orlov, Y. L.: "The Mineralogy of the Diamond", Ch. VI, Properties of Diamonds", pp. 107-53, Wiley, New York(1977).
3. Bermann, R.: "Thermal Properties", pp. 3-22 in the Properties of Diamond, Academic Press, New York(1979).
4. Field, J. E.: "Strength and Fracture Properties of Diamond", pp. 282-324 in the Properties of Diamond, Academic Press, New York(1979).
5. Yoder, M. N.: "Synthetic Diamond, Its Properties and Synthesis", pp. 315-26 in Novel Refractory Semiconductors, Materials Research Society, Pittsburgh, PA(1987).
6. Bundy, F. P., Hall, H. T., Strong, H. M. and Wentrof, R. H.: *Nature*(London), **176**, 51(1955).
7. Spear, K. E.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 171(1989).
8. Atkins, P. W.: "Physical Chemistry", pp. 194, 2nd ed., W. H. Freeman Co., San Francisco(1982).
9. Harris, S. J., Weiner, A. M. and Perry, T. A.: *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1605(1988).
10. Chen, Z., Wirtz, G. P. and Sherman, D. B.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2107(1992).
11. Sommer, M., Hui, K. and Smith, F. W.: *Solid State Comm.*, **69**, 775(1989).
12. Kim, J. W., Baik, Y., Eun, K. Y. and Yoon, D. N.: *Thin Solid Films*, **212**, 104(1992).
13. 이시우, 이 전: "CVD 핸드북", 반도출판사, p. 47 (1993).

14. Lee, K. Y., Chung, C., Han, J. H., Rhee, S. and Moon, S. H.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3539(1992).
15. White, W. B., Johnson, W. N. and Dantzig, G. B.: *J. Chem. Phys.*, **23**, 751(1985).
16. Besmann, T. M.: ORNL/TM-5775(April 1977).
17. Angus, J. C., Will, H. A. and Stanko, W. S.: *J. Appl. Phys.*, **39**, 2915(1968).
18. Chauhan, S. P., Angus, J. C. and Gardner, N. C.: *J. Appl. Phys.*, **47**, 4746(1976).
19. Deryagin, B. V. and Fedoseev, D. V.: "Growth of Diamond and Graphite from the Gas Phase", Ch. 4, Izd. Nauka, Moscow, USSR(1977).
20. Saito, Y., Sato, K., Tanaka, H., Fujita, K. and Matsuda, S.: *J. Mater. Sci.*, **23**, 842(1988).
21. Oda, S., Ishihara, S., Shibata, N., Shirai, H., Miyachi, A., Fukuda, K., Tanbe, A., Ohtoshi, H., Hanna, J. and Shimizu, I.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, L188(1986).
22. Celii, F. G., Pehrsson, P. E., Wang, H. and Butler, J. E.: *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 2043(1988).
23. Harris, S. J. and Weiner, A. M.: *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 2179(1989).
24. Collins, A. T., Kamo, M. and Sato, Y.: *J. Phy. D: Appl. Phys.*, **22**, 1402(1989).
25. Robins, L. H., Cook, L. P., Farabaugh, E. N. and Feldman, A.: *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **39**, 13367(1989).
26. Kawato, T. and Kondo, K.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 1429(1987).