



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

석사학위논문

HFCVD 공정의 열유동 전산해석 및 고온표면 온도진단

제주대학교 대학원

에너지화학공학전공

이 용 희

2020년 2월

HFCVD 공정의 열유동 전산해석 및 고온표면 온도진단

지도교수 최 수 석

이 용 희

이 논문을 에너지화학공학전공 석사학위 논문으로 제출함

2019 년 12 월

이용희의 에너지화학공학전공 석사학위 논문을 인준함

심사위원장 김 남 진

위 원 최 수 석

위 원 우 승 민



제주대학교 대학원

2019 년 12 월

Numerical simulation and diagnosis of thermal
flow in HFCVD process


Yong Hee Lee

(Supervised by professor Sooseok Choi)

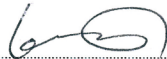
A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree
of Master of Engineering

December 2019

This thesis has been examined and approved



Thesis director, Nam-jin Kim, Prof. of Nuclear and Energy Engineering



Sooseok Choi, Prof. of Nuclear and Energy Engineering



Seungmin Woo, Prof. of Nuclear and Energy Engineering

Date Dec. 2019

Department of Nuclear & Energy Engineering

GRADUATE SCHOOL

JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

| | |
|---|----|
| 제 1 장 서론 | 1 |
| 제 1 절 연구배경 및 필요성 | 1 |
| 1. HFCVD 공정 | 1 |
| 2. HFCVD 공정을 이용한 다이아몬드 박막 제조와 전산해석의 필요성 | 1 |
| 제 2 절 연구범위 | 2 |
| 1. 선행된 HFCVD 공정 해석 연구 | 2 |
| 2. HFCVD 공정 해석 및 진단 | 3 |
| 제 2 장 열유동 해석 및 고온표면 온도진단 | 5 |
| 제 1 절 Hot Filament Chamber 열유동 해석 및 진단실험 방법 | 5 |
| 1. Hot Filament Chamber 열유동 해석 방법 | 5 |
| 2. 진단실험 방법 | 8 |
| 제 2 절 전산해석 및 진단실험 결과 | 10 |
| 1. 필라멘트 온도 비교결과 | 10 |
| 2. 공간 온도 비교결과 | 13 |
| 제 3 장 HFCVD 공정 열유동 해석 | 16 |
| 제 1 절 HFCVD 공정 해석 | 16 |
| 1. HFCVD 공정 열유동 해석 | 16 |
| 2. 해석 조건 | 18 |
| 제 2 절 HFCVD 공정 해석 결과 | 20 |
| 1. 필라멘트 및 Worktable온도 변화 | 20 |
| 2. 해석결과와 박막실험 결과와의 비교 | 23 |
| 제 4 장 열유동 및 수소원자 거동 해석 | 26 |

| | |
|---------------------------------|----|
| 제 1 절 열유동 및 수소원자 거동 해석 방법 | 26 |
| 1. HFCVD 공정에서 수소원자의 역할 | 26 |
| 2. 수소원자 거동 해석 방법 | 26 |
| 제 2 절 열유동 및 수소원자 거동 해석 결과 | 29 |
| 1. 2차원 온도 및 수소원자 농도 분포 결과 | 30 |
| 2. 수소원자 거동 해석 | 32 |
| | |
| 제 5 장 결론 | 37 |
| | |
| 참고문헌 | 39 |

표 목 차

| | |
|--|----|
| [표 1] 열유동 해석시 사용된 물질 및 각 물질의 물성치 | 18 |
| [표 2] 열유동 해석시 적용된 경계조건 | 19 |
| [표 3] 수소기체의 기상에서의 균질 화학반응식과 아레니우스 상수 | 29 |
| [표 4] 수소기체와 필라멘트와의 비균질 화학반응식과 아레니우스 상수 | 29 |
| [표 5] 수소기체와 모재와의 비균질 화학반응식과 아레니우스 상수 | 29 |

그 립 목 차

| | |
|---|----|
| [그림 1] HFCVD 공정에서 다이아몬드 박막이 성장 과정에 대한 도식 | 2 |
| [그림 2] Hot Filament Chamber 외부 | 5 |
| [그림 3] Hot Filament Chamber 내부 | 6 |
| [그림 4] Hot Filament Chamber에 대한 3차원 격자 형상 | 7 |
| [그림 5] 진단 실험 도식 | 8 |
| [그림 6] Hot Filament Chamber 상부에 광섬유 및 열전대의 위치 | 9 |
| [그림 7] 출력이 480, 576, 672 W일 때 파장에 따른 필라멘트로부터의 절대 열복사선량 | 12 |
| [그림 8] 출력이 480, 576, 672 W일 때 이색분광을 적용하여 진단한 필라멘트 온도 | 12 |
| [그림 9] 출력이 480, 576, 672 W일 때 이색분광을 적용하여 진단한 필라멘트 온도와 전산해석을 통해 계산한 필라멘트 온도 비교 | 12 |
| [그림 10] 출력이 (a): 480, (b): 576, (c): 672 W일 때 계산한 필라멘트 근처 영역의 공간온도 분포 | 14 |
| [그림 11] 출력이 (a): 480, (b): 576, (c): 672 W일 때 열전대로 측정된 공간의 3지점의 온도 값과 해당 지점의 계산된 온도 값의 비교 | 15 |
| [그림 12] 부산대학교가 보유한 HFCVD 공정 도식 | 17 |
| [그림 13] HFCVD 공정의 3차원 격자 형상 | 17 |
| [그림 14] 300~3,000 K의 온도 범위에 대한 수소기체의 열전도도 | 18 |
| [그림 15] 300~3,000 K의 온도 범위에 대한 수소기체의 점성 | 19 |
| [그림 16] 출력에 따라 계산된 필라멘트 온도와 상용 온도계를 이용해 측정된 필라멘트 온도 비교 | 21 |
| [그림 17] 출력에 따라 계산된 Worktable온도 분포 | 21 |
| [그림 18] 필라멘트와 Worktable사이 거리에 따라 계산된 필라멘트 온도와 상용 온도계를 이용해 측정된 필라멘트 온도 비교 | 22 |
| [그림 19] 필라멘트와 Worktable사이 거리에 따라 계산된 Worktable온도 분포 .. | 22 |

| | |
|--|----|
| [그림 20] 출력에 따라 계산된 Worktable로부터 0.5 mm위 지점의 기체온도와 증착된 박막의 두께 변화 | 25 |
| [그림 21] 필라멘트와 Worktable사이 거리에 따라 계산된 Worktable로부터 0.5 mm위 지점의 기체온도와 증착된 박막의 두께 변화 | 25 |
| [그림 22] Whal[26]에 의해 디자인된 HFCVD 반응기의 2차원 도식 | 27 |
| [그림 23] Whal[26]에 의해 디자인된 HFCVD 반응기에 대한 2차원 격자형상 | 28 |
| [그림 24] 필라멘트와 모재 근처 영역의 2차원 온도 분포 | 31 |
| [그림 25] 필라멘트로부터 모재까지 온도프로파일; 복사선을 고려하였을 경우와, 복사선을 고려하지 않았을 경우, 그리고 참고문헌 [26]에 보고된 온도 측정값 | 31 |
| [그림 26] 필라멘트와 모재 근처 영역의 2차원 수소원자 농도 분포 | 32 |
| [그림 27] 모재 중심으로부터 모재 끝단까지 모재로부터 0.01 mm위 지점의 기체 온도 프로파일 | 33 |
| [그림 28] 모재 중심으로부터 모재 끝단까지 모재로부터 0.01 mm위 지점의 수소 원자의 열확산 계수 프로파일 | 34 |
| [그림 29] 모재 중심으로부터 모재 끝단까지 모재로부터 0.01 mm위 지점의 수소 원자의 농도 프로파일 | 34 |
| [그림 30] 모재 근처 영역 대류 속도 벡터 | 36 |
| [그림 31] 모재 중심으로부터 모재 끝단까지 모재로부터 0.01 mm위 지점의 Y 방향 속도 프로파일 | 36 |

초 록

다이아몬드는 매우 안정된 결합구조를 가져 아주 높은 경도를 갖고 있다. 따라서 다양한 산업에 응용되는데, 이 다이아몬드 박막은 주로 HFCVD 공정을 이용해 제조된다. 비록 다이아몬드의 성장 메커니즘에 대해서는 다양한 의견이 있지만, HFCVD 공정의 내부 온도 분포가 다이아몬드 박막의 질에 중요한 영향을 미치는 것이 확인되었다. 따라서 본 연구는 HFCVD 공정의 열유동을 해석하고 고온 표면의 온도를 진단하여 최적의 HFCVD 열유동 해석 기법을 개발하기 위해 진행되었다. 실제 HFCVD 공정을 해석하기 전 Hot Filament Chamber를 제작하고 가열된 필라멘트의 열에 의해 형성된 반응기 내부 열유동을 해석하고 진단하였는데, 두 가지 결과의 오차가 ~1.7%로 해석 기법의 타당성을 보였다. 해당 기법을 실제 HFCVD 공정에 적용하였고, 박막실험 결과와 비교하였다. 출력과 필라멘트와 Worktable사이 거리에 따라 계산된 필라멘트 온도는 ~3.5%로 매우 유사하였고, Worktable의 온도는 1,050~1,250 K의 범위에서 변하였다. 박막 실험과 비교하였을 때, 다이아몬드 박막은 12가닥에 필라멘트에 총 16 kW이상의 충분한 출력이 필요하며 모재 근처의 온도는 1,200 ~ 1,300 K의 분포에서 잘 성장함을 보였다. 너무 높은 모재의 온도는 수소원자의 식각성 반응을 촉진하며 박막 성장을 저해하였다. 이처럼 수소원자가 박막의 중요한 역할을 하므로 수소원자의 농도를 예측하여 수소원자의 농도와 박막증착간의 상관관계를 해석하기 위한 모델링 기법을 개발하였다. 수소기체와 필라멘트 및 모재와의 비균질 화학반응을 결합한 열유동 해석 기법은 기존에 보고된 결과와 매우 유사한 결과를 보이며 기법의 타당성을 보였다. 모재근처에서 수소원자 거동 해석을 통해 수소원자 수송 메커니즘을 분석하였는데, 모재 중심에서 가장자리로 열확산에 의해 수소원자는 수송되며 모재 가장자리에서는 대류에 의한 물질 수송의 영향이 증가하는 것을 확인하였다.

Abstract

A diamond has highest hardness due to arranging in stable crystal structure. For this reason, the diamond has been applied to various industry. The diamond film is mainly produced by using HFCVD process. Although there are various opinion on the mechanism of diamond growth, it was identified that the temperature distribution in HFCVD process had influence on the quality of diamond film. In this work, therefore, the optimal numerical method was developed to analyze the thermal flow in the HFCVD process. A hot filament chamber was manufactured and the thermal flow in the hot filament chamber was simulated prior to simulating the HFCVD process. The numerical method was validated by comparing with the results obtained from the diagnosis experiment on the filament temperature, showing small error of 1.7%. The numerical method was applied to simulating the thermal flow in the HFCVD process, from which the results was used to analyze the synthesized diamond film. The calculated filament temperature according to power and distance between filament and worktable was similar to the measured temperature, showing the maximum error of 3.5%. And the worktable temperature was varied from 1,050 to 1,250 K. When compared with the thickness of synthesized diamond film, it was be demonstrated that the total power of 16 kW had to be supplied to 12 filaments and the temperature from 1,200 to 1,300 K were appropriate range near substrate for the diamond to grow well. At the higher temperature than 1,300 K, the etching reaction by an atomic hydrogen is activated, which results in low growth rate of diamond. Since this etching reaction of the atomic hydrogen is important on diamond growth, the numerical model including the heterogeneous chemical reaction between hydrogen and surface of filament and substrate was developed to anticipate the concentration of atomic

hydrogen. The numerical model was validated by showing that the calculated amount of atomic hydrogen and hydrogen molecule on the filament surface was similar to the published results. As a result of the analysis on transport mechanism of atomic hydrogen near the substrate, it was identified that the atomic hydrogen was transported from center to edge of the substrate by a thermal diffusion and convective drag force was increased at the edge of the substrate.

제 1 장 서론

제 1 절 연구배경 및 필요성

1. HFCVD 공정

HFCVD는 Hot Filament Chemical Vapor Deposition의 약자이며, 공정기체의 활성화를 위해 고온의 필라멘트를 사용하는 화학기상증착 공정 중의 하나이다. HFCVD 공정은 주로 모재표면에 다이아몬드 박막을 제조하는데 이용되며, 다이아몬드가 아닌 모재 표면에 처음으로 다이아몬드를 합성하는 것 또한 HFCVD 공정을 통해 이루어졌다[1]. HFCVD 공정은 상대적으로 적은 비용으로 좋은 질의 박막을 제조할 수 있으며, 공정이 매우 간단하여 대형화와 대량의 박막 제조에 유리한 측면을 갖고 있다.

다이아몬드는 탄소(C)로만 이루어진 광물로 하나의 탄소 원자가 4개의 다른 탄소 원자와 수평, 수직으로 결합한 결정구조를 이루고 있다. 이러한 결정구조로 인해 다이아몬드는 매우 높은 경도를 갖는다. 또한 매우 높은 열전도도와 낮은 전기전도도 등의 특성을 갖고 있으며, 이러한 특성으로 다이아몬드 박막은 다양한 산업에 적용되고 있다.

특히, 다이아몬드 박막에 보론이 첨가 된다면 전도성을 갖게 되어 수처리 용 전극으로 사용될 수 있다[2-4]. 이 boron-doped diamond(BDD) 전극은 매우 안정하여 산성의 전해질에 쉽게 녹지 않아 내구성 측면에서 큰 장점을 갖고 있다. HFCVD 공정은 이 BDD 전극을 대량 생산하는 관점에서 유리하므로 활발히 연구되어지고 있다.

2. HFCVD 공정을 이용한 다이아몬드 박막 제조와 전산해석의 필요성

그림 1은 HFCVD 공정에서 박막이 제조되는 과정을 나타내는 도식이다. 1번의 과정에서 다이아몬드 박막을 제조하기 위해 메탄(CH_4)이나 아세톤(CH_3COCH_3)과 같은 탄소를 포함하는 물질을 수소기체(H_2)에 희석하여 주입된다. 2번 과정에서는 원료 물질들이 필라멘트로부터의 열에 의해 활성화된다. 이때 수소 원자(H)나 메틸기(CH_3) 등의 라디칼이 생성되고, 모재로 확산된다. 3번의 과정에서는 다양한 라디칼들이 흡착 및 탈착 등의 물리, 화학반응을 일으키며 박막이 성장한다.

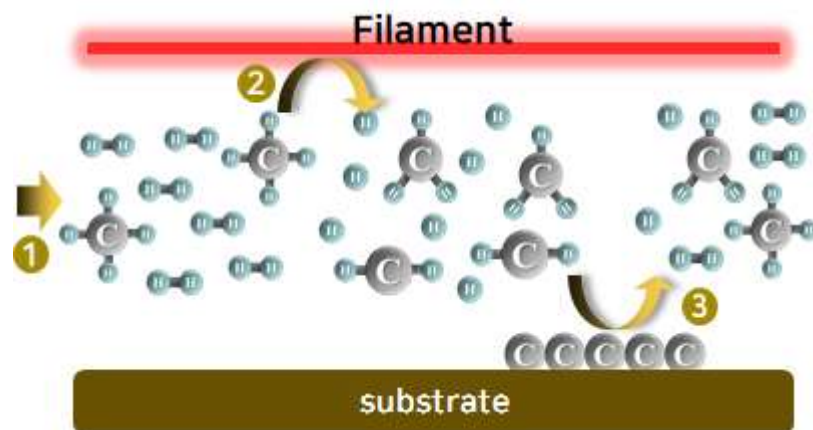


그림 1. HFCVD 공정에서 다이아몬드 박막 성장 과정에 대한 도식

수많은 연구자들에 의해 HFCVD 공정을 이용한 다이아몬드 박막 증착 연구가 이루어졌음에도 불구하고, 현재까지도 다이아몬드 박막이 성장하는 메커니즘은 정확히 밝혀지지 않았다. 따라서 본 논문에서 공정 내부 온도분포와 박막증착과의 상관관계를 해석하기 위한 HFCVD 공정의 열유동 해석기법과 주요 활성종인 수소원자의 거동을 해석하기 위한 반응성 열유동 해석기법을 개발하는 연구가 소개되었다.

제 2 절 연구 범위

1. 선행된 HFCVD 공정 해석연구

HFCVD 공정은 CFD(Computational Fluid Dynamics) 코드를 이용하여 주로 해석되었다. Goodwin와 Gavillet[5]은 공정의 1차원 모델링 기법을 개발하였고, 화학종들의 농도분포의 계산값과 측정값이 잘 일치하는 결과를 보여주었다.

Goodwin와 Gavillet은 수소원자의 생성 및 소멸을 정확히 파악하기 위해서는 비균질의 화학반응의 고려가 필요함을 제안하였다.

DebRoy의 3명[6]은 처음으로 2차원 모델링 기법을 개발하였고, 공정내의 물질 수송이 확산에 의해 주로 이루어짐을 밝혀내었다. Kondoh의 2명[7]은 2차원 반응성 유동으로 모델링 기법을 확장하였으며, 증착 실험 결과와 비교하여 메틸기가 다이아몬드 증착의 성장 활성중임을 제안하였다. Wolden의 2명[8]은 복사열전달을 결합한 모델링 기법을 통해 복사열전달이 증착물에 밀접한 연관이 있음을 밝혀내었다.

Wolden 과 Gleason[9]은 필라멘트표면에서 수소원자의 비균질 생성반응에 대하여 연구하였으며, 필라멘트표면에서 수소분자의 비균질 해리 반응이 활성화에너지가 낮아지는 촉매적 활동임을 보였다. Tankala와 DebRoy[10]는 수소원자가 열전달에 미치는 영향에 대하여 모델링 하였다. 수소원자는 모재 표면에서 재결합되며 모재표면을 가열하는데 중요한 역할을 하며, 수소원자의 농도는 확산에 주로 영향을 받고 기상에서의 재결합 반응은 수소원자의 농도에 거의 영향을 미치지 않음을 밝혀내었다.

Mankelevich의 2명[11]은 필라멘트와 수소분자의 비균질 반응에 의한 수소원자의 생성과 열역학적으로 구한 증착률 관계식을 도입한 2차원 모델링을 통해 공정해석 기법을 발전시켰다. 해당 기법을 통해 필라멘트에서 생성되는 수소원자 생성량 및 증착률을 예측하였다. 또한 해당 모델을 3차원으로 확장[12]하고 실험결과와 비교하여[13] 모델링 기법을 발전시켰다. 또한 Olivas-Martinez의 5명[14]은 Mankelevich에 의해 개발된 모델링 기법[11]을 상용 CFD 코드에 적용하여 HFCVD 공정을 해석하였으며, 메틸기농도와 온도분포를 실험결과와 매우 유사하게 예측하였다.

2. HFCVD 전산해석 및 고온표면 온도진단

HFCVD 공정의 전산해석은 1차원의 해석에서부터 2,3차원의 다차원 해석까지 발전하며 공정 조건에 따라 변하는 열유동, 화학종과 같은 변수들을 해석하여 증착에 미치는 요인을 파악하는데 중요한 역할을 할 수 있음을 보였다. 또한 이러

한 해석을 통해서 공정 내부의 열유동과 그 열유동 내에서 분포하는 화학종의 농도가 다이아몬드 박막 증착과 중요한 연관성이 있음을 밝혀내었다.

따라서 현재 연구는 상용 CFD (Computational Fluid Dynamics) 코드인 ANSYS-FLUENT(Ver. 19.0)와 광학장비를 이용하여 자체 제작된 Hot filament chamber 내부의 열유동 해석과 진단 실험을 진행하고 두 방법의 결과를 비교 검증하여 열유동 모델링 기법을 개발하였다. 해당 기법을 실제 HFCVD 공정에 적용하여 열유동과 박막 성장과의 상관관계를 해석하였으며, 또한 해당 모델을 주요 활성종인 수소원자의 농도를 예측할 수 있는 기법으로 발전시켰다.

제 2 장 열유동 해석 및 고온표면 온도진단

제 1 절 Hot Filament Chamber 열유동 해석 및 진단 실험방법

1. Hot Filament Chamber 열유동 해석 방법

HFCVD 공정을 해석하기에 앞서 소규모의 Hot Filament Chamber를 구축하고 필라멘트로부터의 열유동을 해석하는 연구를 진행하였다. 그림 2는 Hot Filament의 외부, 그림 3은 내부 모습을 나타낸다. 실제 HFCVD 공정과는 다르게 증착할 물질이 포함되지 않고, 필라멘트에 특정 출력이 인가되어 필라멘트로부터 열전달에 의해 형성 되는 공정의 온도를 해석하는 연구를 진행하였다. 또한 공간 온도 및 필라멘트 온도를 측정하고 측정값과 계산값을 비교 검증하여 전산해석 법의 타당성을 검증하였다.

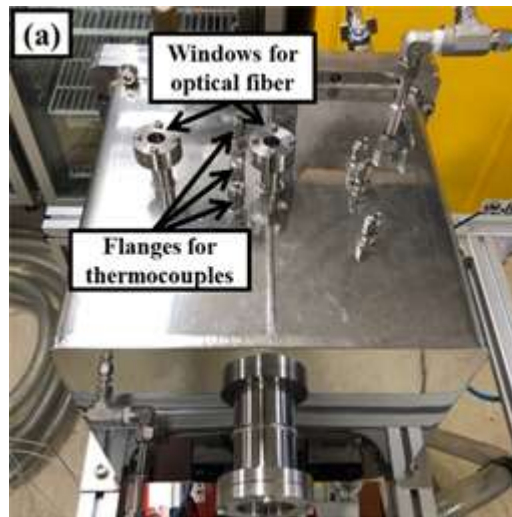


그림 2. Hot Filament Chamber 외부

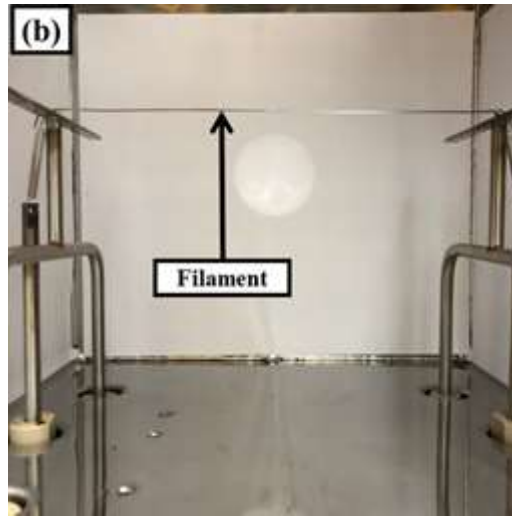


그림 3. Hot Filament Chamber 내부

HFCVD 공정에서 필라멘트의 열에 의해 형성된 온도분포는 균일한 박막증착에 주요한 영향을 끼치는 것으로 확인되었다[15-17]. 따라서 필라멘트로부터의 열전달 해석이 모델링에서 중요한 요소이다. 일반적으로 열전달은 전도, 대류, 그리고 복사 3가지 메커니즘으로 구성되어 있다. 전도는 물체에서 입자들의 상호작용에 의해, 대류는 표면과 인접 유체간의 상호작용에 의해, 그리고 복사는 전자기파에 의해 열이 전달된다. 일반적으로 복사에 의한 열전달은 해석에서 제외되는 경우가 많다. 그러나 HFCVD 공정과 같은 고온, 저압의 공정은 복사에 의해 전달되는 열의 양이 막대하여 필수적으로 고려되어야 한다. 따라서 전도, 대류, 복사의 영향을 모두 포함한 열전달 해석이 진행되었다. 그림 4는 Hot Filament Chamber에 대한 격자형상이다. 그림 4와 같이 챔버내부 한 개의 필라멘트가 존재하는 형상이며, 3차원의 비구조화된 격자들로 제어 체적들을 구성하였다.

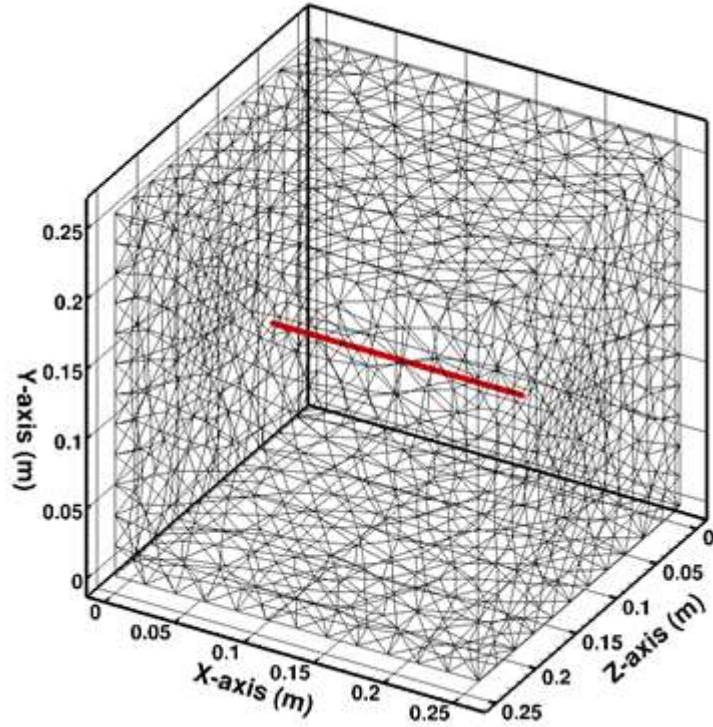


그림 4. Hot Filament Chamber에 대한 3차원 격자 형상

식 (1)~(5)는 계산에서 적용된 보존방정식들이다. (1)에서부터 순서대로 질량보존, x방향 운동량, y방향 운동량, z방향 운동량, 그리고 복사수송 방정식을 의미한다.

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \rho u \vec{v} = -\frac{\partial P}{\partial x} + \mu \nabla^2 u \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \rho v \vec{v} = -\frac{\partial P}{\partial y} + \mu \nabla^2 v + \rho g_y \quad (3)$$

$$\nabla \cdot \rho w \vec{v} = -\frac{\partial P}{\partial z} + \mu \nabla^2 w \quad (4)$$

$$\nabla \cdot (I(\vec{r}, \vec{s}) \vec{s}) = a \frac{\sigma T^4}{\pi} \quad (5)$$

$\vec{v}(m/s)$ 는 속도벡터, $P(N/m^2)$ 는 압력, $\mu(Pa \cdot s)$ 는 점성, $\rho(kg/m^3)$ 는 밀도, $g_y(m/s^2)$ 는 중력가속도, $I(W/m^3)$ 는 방사강도, \vec{r} 는 위치벡터, \vec{s} 는 방향벡터,

$a(1/m)$ 는 흡수계수 그리고 $\sigma(W/m^2 \cdot K^4)$ 는 슈테판-볼츠만 상수이다.

3가지 출력에 대해 전산해석 및 진단실험이 진행되었으며, 480, 576, 그리고 672 W이다. 해당 출력이 필라멘트의 부피로 나누어 필라멘트에 출력 경계조건으로 사용되었으며, 챔버는 350 K의 등온 경계조건을 사용하였다. 공정기체로는 아르곤(Ar)기체를 사용하였으며, 공정압력은 4,000 Pa이다.

2. 진단 실험 방법

2-1. 진단 실험 구성

열유동 전산해석 방법을 검증하기 위해 Hot Filament Chamber 내부 온도를 진단하는 실험이 진행되었다. 그림 5는 진단 실험 도식을 나타낸다. 측정은 두 가지 장비를 이용하였는데, 열전대와 광섬유 및 분광기이다. 열전대는 공간의 온도를 측정하는데 이용되며, 광섬유 및 분광기로 구성된 광학장비는 고온의 필라멘트의 온도를 진단하는데 사용되었다. 그림 6은 반응기 상부에 배치된 측정기들의 위치를 나타낸다. 보이는 것과 같이 광섬유가 필라멘트의 빛을 포집하기 위해 중심에 위치해있으며, 그로부터 2.5 cm이격된 지점에 3개의 열전대가 각각 2.5 cm의 간격으로 배치되어 있다. 열전대는 필라멘트로부터 7 cm위에 배치되어 해당 부분의 공간온도를 측정하는데 이용되었다.

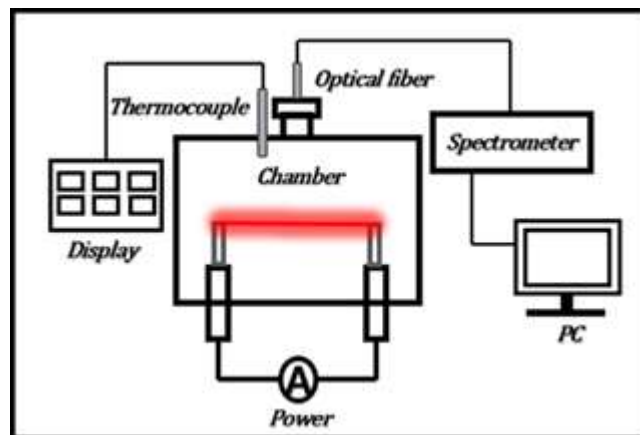


그림 5. 진단 실험 도식

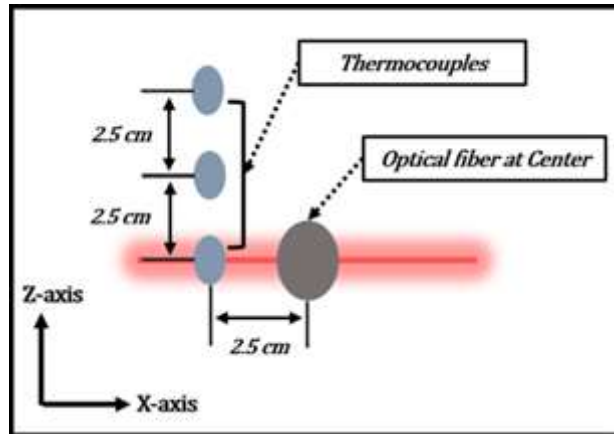


그림 6. Hot Filament Chamber 상부에 광섬유 및 열전대의 위치

2-2. 이색분광법을 적용한 필라멘트 온도진단

고온의 필라멘트 표면 온도는 이색분광을 적용하여 진단하였다. 이색분광법은 특정 온도의 열복사선에 두 파장과 두 강도의 비를 이용하여 온도를 추정하는 방식이며 방사율을 모르는 고온표면의 온도를 추정할 수 있다는 장점을 갖고 있다.

절대온도 0 K이상의 모든 물체는 열복사선을 방출한다. 열복사선은 파장과 온도의 함수이며 플랑크 법칙에 의해 다음과 같이 정의된다.

$$I(\lambda, T) = \epsilon \frac{8\pi hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1} \quad (1)$$

$I(W/m^3)$ 는 열복사선의 강도, $\lambda(m)$ 는 파장, $T(K)$ 는 온도, $c(m/s)$ 는 빛의 속도, $h(J \cdot s)$ 는 플랑크 상수 그리고 $k_B(J/K)$ 는 볼츠만 상수이다. 같은 온도에서 다른 두 파장의 서로 다른 두 식의 비를 이용하면 다음과 같이 온도를 산출할 수 있다.

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \cdot \frac{8\pi hc^2 \lambda_2^5}{8\pi hc^2 \lambda_1^5} \cdot \frac{1 - \exp\left(\frac{C_b}{\lambda_2 T}\right)}{1 - \exp\left(\frac{C_b}{\lambda_1 T}\right)} \quad (2)$$

$C_b = 0.014388(mK)$ 이고, 해당식을 온도에 따라 정리하면 다음과 같다.

$$T = \frac{C_b(\lambda_1 - \lambda_2)}{\lambda_1 \lambda_2} \left[\frac{1}{\ln(I_1/I_2) + 5 \ln(\lambda_1/\lambda_2)} \right] \quad (3)$$

(3)식을 통해 온도를 추정하는 방식을 이색분광법이라고 한다. (3)식을 통하여 온도를 진단하였다.

제 2 절 전산해석 및 진단실험 결과

1. 필라멘트 온도 비교결과

1-1. 이색분광을 적용한 온도 진단

그림 7은 출력에 따라 변하는 필라멘트로부터의 절대 열복사선량이다. 출력이 증가함에 따라 열복사선이 증가함을 확인하였고, 증가폭은 감소하였다. 해당 결과를 분석하고 이색분광법을 적용하여 필라멘트 온도를 진단하였다.

이색분광법을 적용하기 위해 두 파장과 그 파장에 따른 열복사선 값을 선택해야 한다. 분광기의 자체적으로 기계적 오류가 존재하고, 그러한 오류가 파장 측정 범위의 양 끝단인 600, 1050 nm 영역에서 가장 심하다. 따라서 파장은 800~900 nm범위에서 고려되었고, 800 nm에서 900 nm까지 10 nm의 범위로 11가지의 파장이 선택되었다. 100 nm 범위에서 파장을 선택한 이유는 이색분광법이 두 파장의 방사율이 같다고 가정하여 계산하는 방식이므로 만약 방사율이 다르다면 오차가 심해질 것이다. 이러한 이유로 100 nm범위에서 파장들을 선택하고 파장값들의 방사율 차이를 줄여 방사율에 따라 발생하는 오차를 최소화하였다.

선택된 11개의 파장을 2개씩 이색분광법에 적용하여 총 55가지 경우의 온도결과를 산출하였고, 55가지의 온도결과를 평균하였다. 그림 8은 55가지의 온도 차이를 포함한 평균 온도 값이며, 출력이 480, 576 그리고 672 W일 때 각각 2,051, 2,160 그리고 2,214 K이다. 출력마다 55가지의 경우 중 최소 온도 값과 평균 온도 값의 차이는 70, 93, 그리고 109 K이다. 출력이 커질수록 차이가 커지는 것을 확인할 수 있는데, 이는 열복사선의 증가와 함께 측정 노이즈도 증가하기 때문이다.

1-2. 진단값과 계산값 비교

그림 9는 전산해석을 통해 계산한 필라멘트 온도와 진단한 온도의 비교이다. 전산해석을 통해 계산한 필라멘트의 온도의 경우 출력이 480, 576, 그리고 672 W일 때, 2,070, 2,167 그리고 2,253 K이다. 진단한 온도와의 차이는 각 출력에서 19, 7 그리고 39 K이며, 오차는 0.9, 0.3 그리고 1.8%로 매우 유사한 값을 보이고 있다. 이 결과는 열유동 해석을 통한 필라멘트의 온도 계산과 이색분광법을 적용한 온도 진단법의 타당성을 보인다.

광학장비를 통해 측정된 복사선을 분석하고 이색분광법을 적용하여 온도를 추정하는 이 방식은 상용의 이색분광온도계에 비해 1/3의 가격으로 진행되었으며 측정하고자하는 물체의 위치나 구조에 제약 없이 사용할 수 있다는 점에서 장점을 갖고 있다. 또한 열유동 해석법은 실제 HFCVD 공정에 적용하여 다이아몬드 박막 증착에 주요 변수인 필라멘트의 온도를 추정하는데 사용될 수 있다.

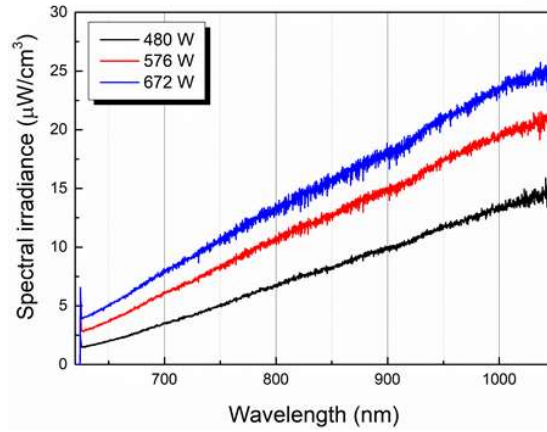


그림 7. 출력이 480, 576, 672 W일 때 파장에 따른 필라멘트로부터의 절대 열복사선량

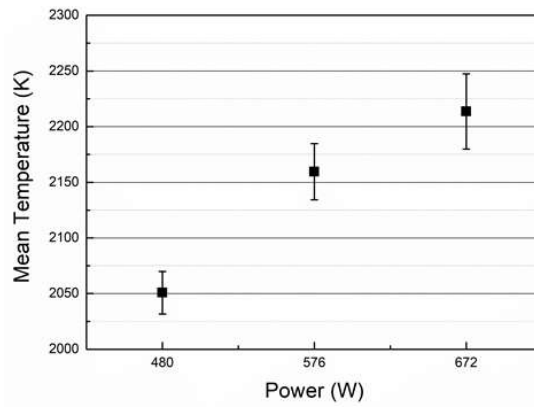


그림 8. 출력이 480, 576, 672 W일 때 이색분광법을 적용하여 진단한 필라멘트 온도

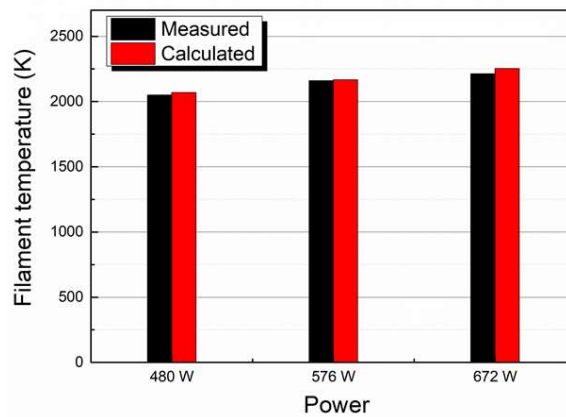


그림 9. 출력이 480, 576, 672 W일 때 이색분광법을 적용하여 진단한 필라멘트 온도와 전산해석을 통해 계산한 필라멘트 온도 비교

2. 공간 온도 비교결과

그림 10은 전산해석을 통해 계산한 출력에 따라 변하는 공간 온도 결과이다. 필라멘트 온도 차이가 크지 않기 때문에 공간온도 또한 큰 차이를 보이지 않지만, 고온의 영역이 위로 상승하는 경향을 보인다. 이는 내부 열유동이 밀도차에 의한 자연대류에 의해 형성되기 때문이다.

그림 11은 전산해석을 통해 계산한 출력에 따라 변하는 공간온도 결과와 열전대를 이용하여 측정된 온도와의 비교이다. 필라멘트와 가장 가까운 0.13 지점은 매우 유사한 온도 값을 보인 반면 필라멘트와 멀어질수록 오차가 커지는 것을 확인하였다. 이는 전산해석이 챔버 벽의 온도를 350 K의 등온 경계조건을 사용하였기 때문이다. 따라서 계산은 350 K에 가까워지기 위해 실제 보다 더 빠른 냉각이 이루어졌다.

Hot Filament Chamber 열유동 전산해석 및 진단실험을 통해 공간온도 및 필라멘트의 온도를 비교, 분석하였다. 공간온도에서 약간의 차이를 보였지만, 유사한 경향을 보였으며, 필라멘트 온도의 경우 최대 1.8%의 오차로 계산 및 진단 방법의 타당성을 검증하였다. 이 열유동 해석 기법을 실제 HFCVD 공정에 적용하고 내부 열유동과 박막증착간의 상관관계를 해석하였고, 해당 내용이 다음 3장에서 소개될 것이다.

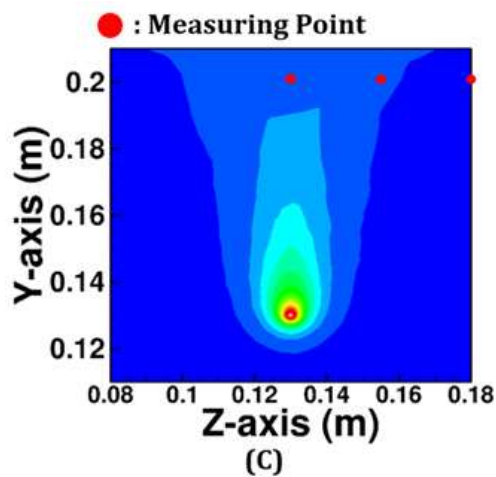
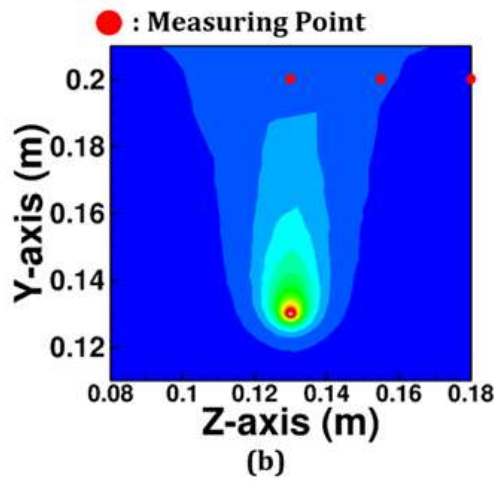
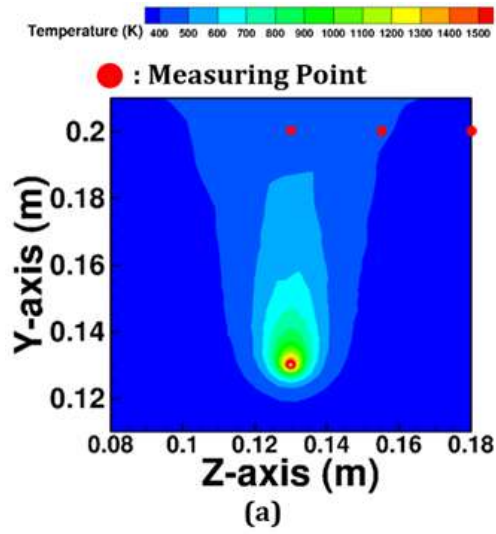


그림 10. 출력이 (a): 480, (b): 576, (c): 672 W일 때 계산한 필라멘트 근처 영역의 공간온도

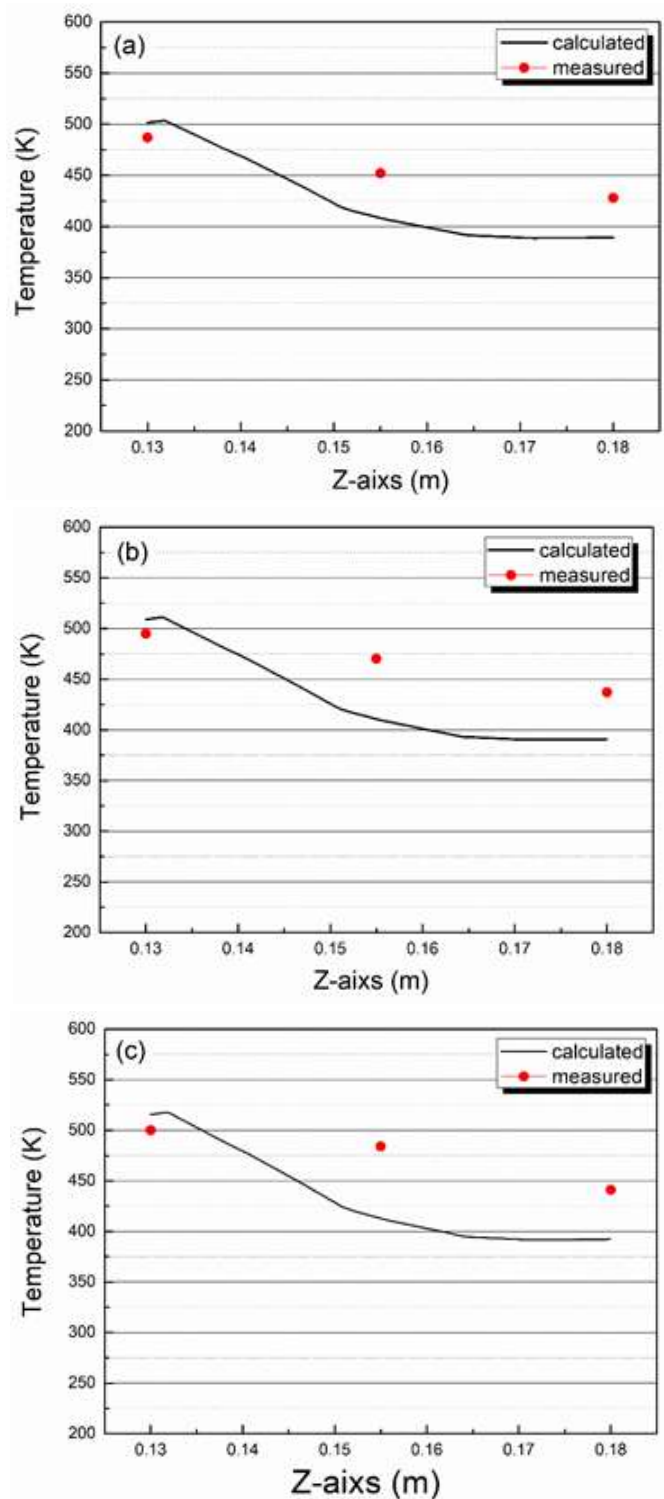


그림 11. 출력이 (a): 480, (b): 576, (c): 672 W일 때 계산한 필라멘트 근처 영역의 공간온도

제 3 장 HFCVD 공정 열유동 해석

제 1 절 HFCVD 공정 해석

1. HFCVD 공정 열유동 해석

앞서 언급된 것처럼 HFCVD 공정내의 온도분포는 박막 성장에 중요한 영향을 끼친다. 이 온도분포에 영향을 미치는 공정변수는 필라멘트의 출력, 압력, 필라멘트와 모재의 거리 등 다양하다. 이러한 공정 변수에 따른 박막 성장과 열유동과의 상관관계를 파악하기 위해 HFCVD 공정의 3차원 전산해석이 진행되었다.

그림 12는 부산대학교에 보유한 HFCVD 장비의 2차원 도식을 나타내며, 그림 13은 전산해석을 위해 장비를 3차원 모델링한 격자 형상을 나타낸다. 그림 12에 나타나있듯이, 12가닥의 탄탈럼(Ta) 필라멘트가 2 cm의 간격으로 이격되어 배열 돼있고, 모재가 놓이는 구리(Cu)로 된 Worktable이 배치되어 있다. Worktable의 열은 흑연(Graphite)과 구리판을 지나 스테인리스 스틸로 전달되고, 스테인리스 스틸의 내부로 흐르는 물이 그 열을 냉각하는 과정으로 Worktable의 냉각이 이루어진다. 필라멘트의 직경이 0.75 mm로 필라멘트 부근 격자는 매우 조밀해야 하는 반면 챔버의 직경은 550 mm로 필라멘트 부근을 구성하는 격자들의 크기로 챔버 전체를 구성하면, 격자의 개수가 너무 많아지게 된다. 격자의 개수는 곧 계산 시간과 직결되므로 챔버를 필라멘트 부근과 그 외 구역으로 나누어 격자를 구성하였다. 두 구역의 경계면은 unconnected 격자가 형성되고 matching options 을 이용하여 경계면 사이 정보들이 교환되었다. 적용된 모델링 기법은 Hot Filament Chamber의 열유동 해석에 적용된 기법과 동일하였다.

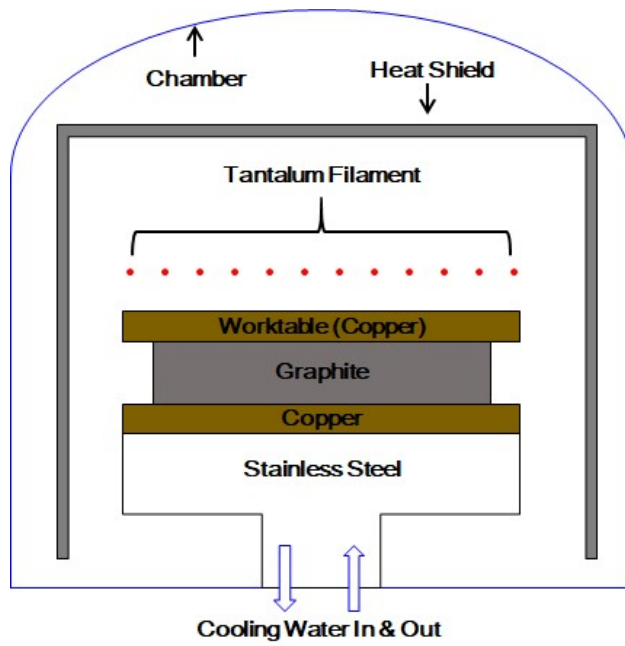


그림 12. 부산대학교가 보유한 HFCVD 공정 도식

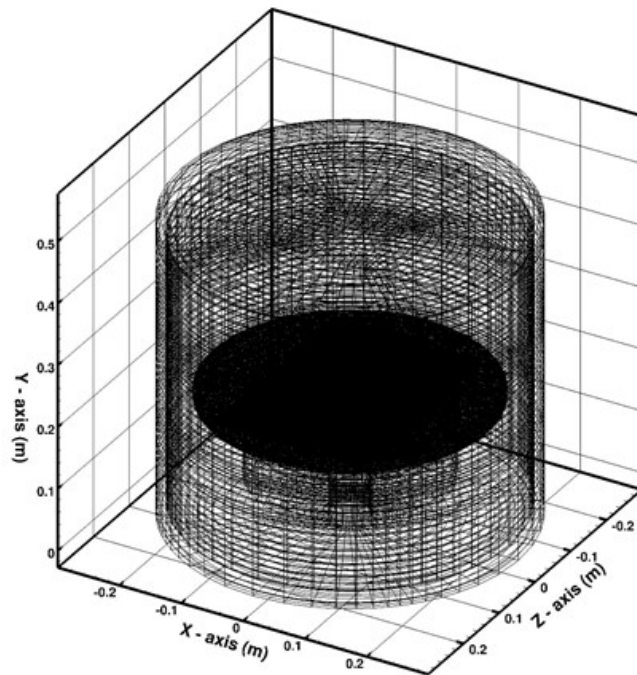


그림 13. HFCVD 공정의 3차원 격자 형상

2. 해석 조건

표 1은 적용된 물질들의 물성치를 나타낸다. 공정기체로서는 수소기체가 적용되었다. 실제 공정에서는 탄소를 포함하는 기체 또한 사용되지만, 탄소를 포함하는 기체가 열유동에 미치는 영향은 미미하므로 수소기체만을 공정기체로서 고려하였다. 수소기체는 비압축성 이상기체로서 밀도는 이상기체상태방정식에 의해 결정되고, 수소기체의 열전도도와 점성은 Khimera 프로그램을 이용하여 300 ~ 3,000 K의 온도범위 내에서 계산되었으며, 계산된 결과는 그림 14와 그림 15에 나타나있다. 공정기체 이외에 전산해석이 적용된 고체상태 물질인 흑연과 구리의 물성 또한 표에 나타나있다.

표 1. 열유동 해석시 사용된 물질 및 각 물질의 물성치

| 물질 | 밀도 (kg/m^3) | 비열 ($J/kg \cdot K$) | 열전도도 ($W/m \cdot K$) | 점성 ($kg/m \cdot s$) |
|---------------------|---|---|----------------------------|----------------------------|
| 수소(H ₂) | 비압축성 이상기체 ($\rho = \frac{P}{RT/M_w}$) | 온도에 따른 함수 (* $C_p = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4$) | Khimera프로 그램을 이용해 계산 | Khimera프로 그램을 이용해 계산 |
| 흑연(C) | 2490 | 771 | 2.45 | N/A |
| 구리(Cu) | 8978 | 381 | 387.6 | N/A |

* $a_1 = 1.360245E+05, a_2 = 3.402317E+00, a_3 = -3.358423E-03, a_4 = -3.907953E-07, a_5 = 1.705345E-09$ ($300 \leq T(K) < 1,000$)
 $a_1 = 1.233753E+05, a_2 = 2.887275E+00, a_3 = -2.323560E-03, a_4 = -3.807379E-07, a_5 = 6.527742E-09$ ($1,000 \leq T(K) < 5,000$)

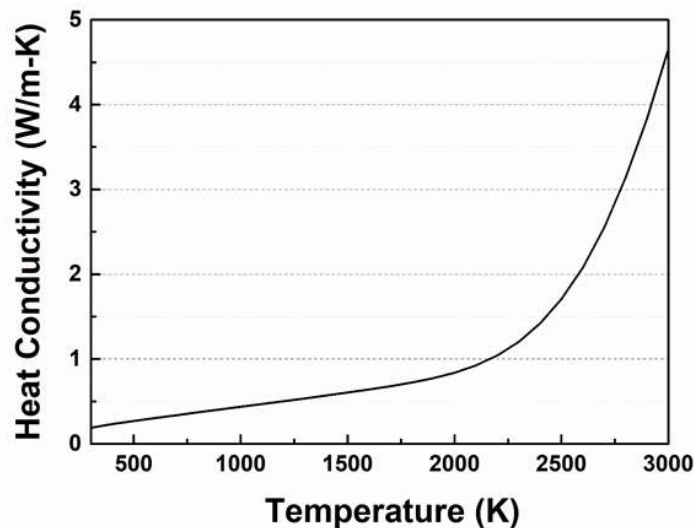


그림 14. 300~3,000 K의 온도 범위에 대한 수소기체의 열전도도

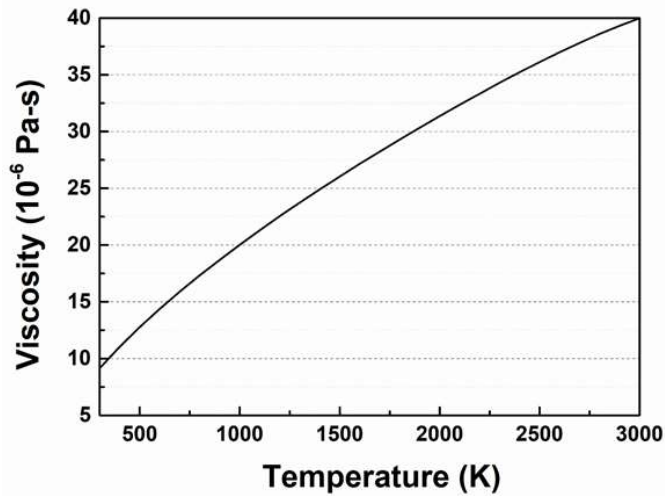


그림 15. 300~3,000 K의 온도 범위에 대한 수소기체의 점성

표 2. 열유동 해석시 적용된 경계조건

| 경계 | 경계조건 유형 | 표면 방사율 | 물질 |
|-----------------|---------------|--------|-----|
| Filament | 등열속 조건 | 0.4 | N/A |
| Chamber | 등온 조건 (350 K) | 0.1 | N/A |
| Stainless steel | 등온 조건 (450 K) | 0.1 | N/A |
| Heat Shield | Coupled 조건 | 0.5 | 구리 |
| Worktable | Coupled 조건 | 0.5 | 구리 |
| Graphite | Coupled 조건 | 0.75 | 흑연 |
| Copper | Coupled 조건 | 0.1 | 구리 |

표 2는 경계들의 유형들과 조건들을 나타내었다. 실제 실험 시 필라멘트에 가해지는 출력을 필라멘트 면적으로 나누어 필라멘트 경계에 고정 열속조건에 입력되었다. 공정의 냉각 경계조건으로서 Chamber와 Stainless steel 경계가 있는데, 각각 350, 450 K으로 고정온도 경계조건을 사용하였다. 나머지 경계들은 Coupled wall 경계로서 Solver에서 자동으로 열전달을 계산하도록 하였다.

여러 공정 변수 중 필라멘트에 가해지는 출력과 필라멘트와 Worktable 사이의 거리에 따른 열유동 해석을 진행하였다. 필라멘트 출력은 12, 14, 16 그리고 18 kW로 4가지 경우이며, 필라멘트와 worktable 사이 거리는 6, 10, 14, 18, 22, 그리고 26 mm로 6가지 경우에 대한 해석을 진행하였다.

제 2 절 HFCVD 공정 해석 결과

1. 필라멘트 및 worktable의 온도 변화

1-1 출력에 따른 변화

그림 16은 필라멘트 온도에 따라 계산된 필라멘트의 최고온도와 측정된 온도를 나타낸다. 온도 측정은 적외선 이색분광 온도계(E1RH-F1-L-0-0, Fluke, Merseburg, Germany)를 이용하였다. 그림에 나타나 있듯이 출력의 증가와 함께 필라멘트의 온도 또한 증가하는 것을 확인할 수 있다. 측정된 온도와 계산된 온도의 최대 오차는 18 kW일 때 3.5%로서 적은 값을 보이며 계산의 타당성이 검증되었다. 그림 17은 출력에 따라 계산된 Worktable의 온도 분포이다. 출력에 따라 1,050 ~ 1,250 K의 온도범위로 계산됨을 확인할 수 있다. 특히 출력의 증가량과 Worktable의 온도의 증가량이 비례하지 않음을 확인하였다. 이는 일정 출력 이상에서 Worktable의 온도가 수렴할 것이라는 예측이 가능하다.

1-2 필라멘트와 Worktable사이 거리변화에 따른 변화

그림 18은 필라멘트와 Worktable사이 거리에 따라 계산된 필라멘트의 최고온도와 측정된 온도를 나타낸다. 그림에 나타나있듯이 필라멘트의 온도 차이는 크지 않지만 거리가 증가할수록 온도가 증가함을 확인할 수 있고, 이는 Worktable이 필라멘트를 냉각하는 역할을 하기 때문이다. 출력에 따라 계산된 온도 값 보다 측정값과 더 유사한 값을 보여주며 최대 오차는 거리가 14 mm일 때, 약 2.5%로 매우 정확한 결과를 보여준다. 그림 19는 필라멘트와 Worktable사이 거리에 따른 Worktable의 온도분포이다. 거리가 멀어질수록 Worktable의 온도는 감소하는 것을 확인할 수 있다. 온도변화의 범위는 1,150 ~ 1,250 K으로 계산되었다.

Worktable의 온도는 다이아몬드가 증착하는데 중요한 변수로 보고되고 있다 [18]. 그러나 현재 HFCVD 공정은 Worktable의 균일한 온도장을 위해 회전을 시키기 때문에 열전대를 이용한 온도측정이 제한적이고, 적외선 온도계 또한 필라멘트로부터의 광량이 너무 강해 Worktable로부터의 빛을 선별하기 불가능하여

Worktable의 온도는 측정하기 매우 까다롭다. 따라서 해당 결과는 3차원 해석을 통해 Worktable 및 Worktable근처의 기체온도를 예측하므로 박막 증착의 온도의 영향을 파악하는데 근거로 제시될 수 있다.

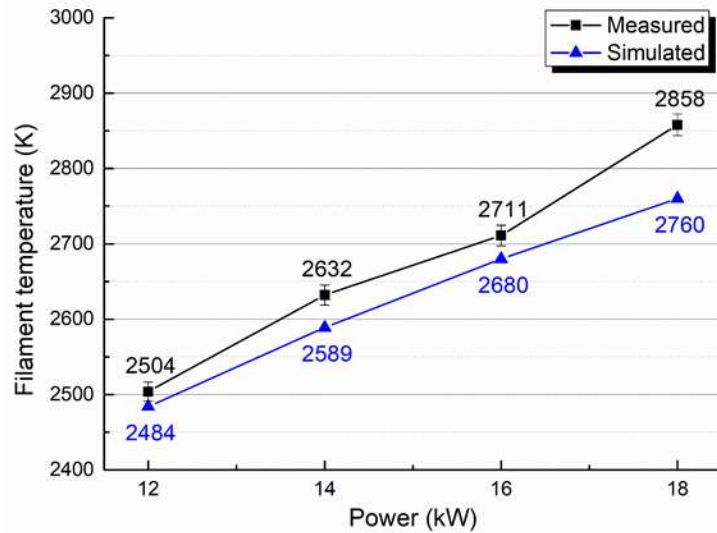


그림 16. 출력에 따라 계산된 필라멘트 온도와 상용 온도계를 이용해 측정된 필라멘트 온도 비교

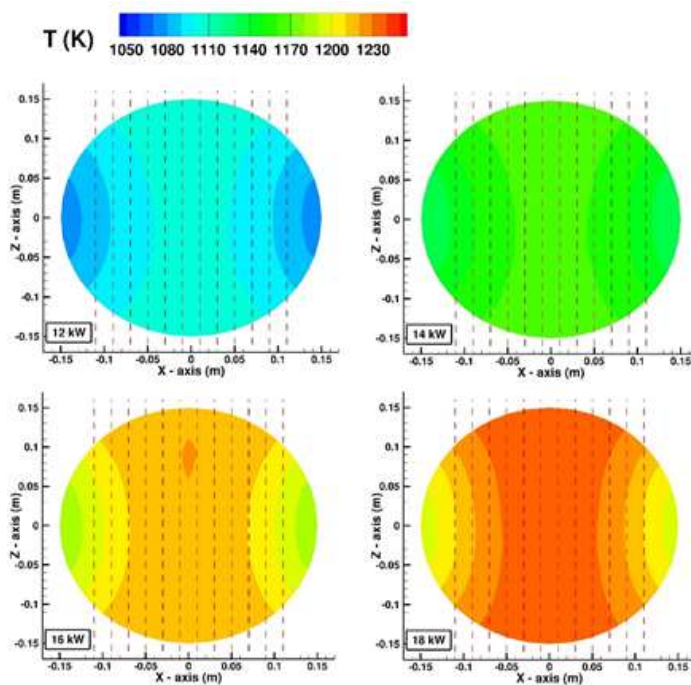


그림 17. 출력에 따라 계산된 Worktable온도 분포

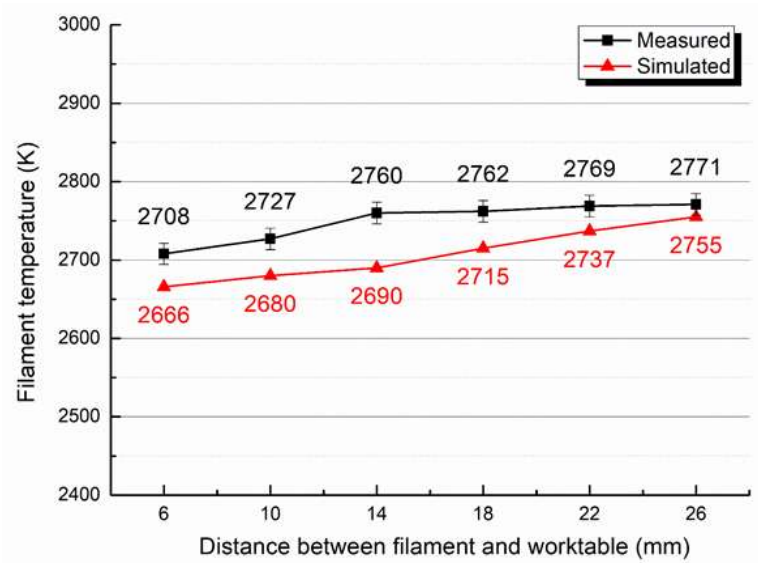


그림 18. 필라멘트와 Worktable사이 거리에 따라 계산된 필라멘트 온도와 상용 온도계를 이용해 측정된 필라멘트 온도 비교

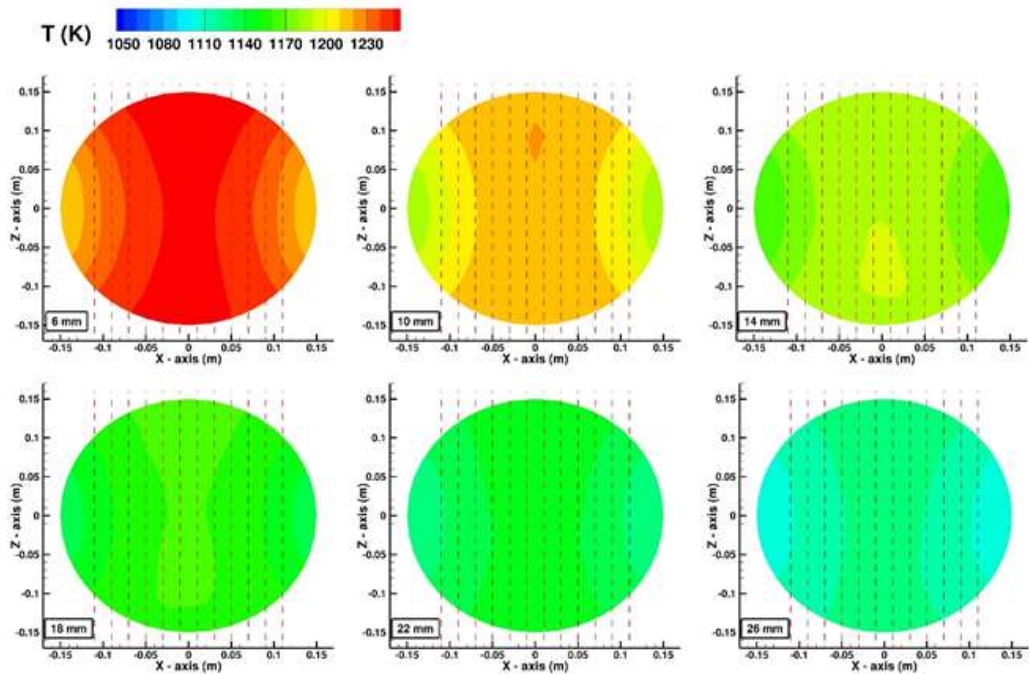


그림 19. 필라멘트와 Worktable사이 거리에 따라 계산된 Worktable온도 분포

2. 해석결과와 박막실험 결과와의 비교

2-1 출력에 따른 변화

그림 20은 필라멘트 출력에 따라 계산된 Worktable로부터 0.5 mm떨어진 지점의 기체온도와 증착된 다이아몬드 박막의 두께를 나타낸다. 해당 지점은 Worktable위에 다이아몬드 박막이 증착될 0.5 mm의 모재의 두께를 감안한 것이다. 다이아몬드 박막실험 경우에는 Song 외 5명의 연구자들이 발표한 논문에 결과를 참고하였다[19]. 12, 14 kW에서는 박막이 성장하지 못함을 확인하였고, 이는 필라멘트 및 기체의 온도가 충분하지 못하기 때문이다. 가장 두꺼운 박막은 16 kW일 때 였다. 출력이 18 kW로 증가하여 모재 근처의 기체 온도가 더 증가하였을 경우에는 오히려 박막의 두께가 감소하는 것을 확인하였다. 이는 다이아몬드 박막은 비정질 탄소의 증착과 식각이 동시에 일어나며 성장하게 되는데, 출력이 증가하여 기체 온도가 일정 수준이상으로 증가하면 식각률이 증착률보다 더 빨라지기 때문이다[19].

식각의 작용에서는 수소원자가 주요한 역할을 한다[20-22]. 수소원자는 박막 성장 측면에서 다이아몬드보다 흑연과 더욱 잘 반응하여 고품질의 박막을 만드는 역할을 한다고 보고된다. 그러나 출력에 따른 결과를 미루어보았을 때, 특정 온도 이상에서는 다이아몬드와도 반응하여 두꺼운 박막 성장을 저해하는 요소로 작용하는 것으로 확인된다.

2-2 필라멘트와 Worktable사이 거리에 따른 변화

그림 21은 필라멘트와 Worktable사이 거리에 따라 계산된 Worktable로부터 0.5 mm떨어진 지점의 기체온도와 증착된 다이아몬드 박막의 두께를 나타낸다. 다이아몬드 박막실험 경우에는 Song 외 4명의 연구자들이 발표한 논문에 결과를 참고하였다[23].

22 mm 조건에서 기체의 온도는 1,174 K으로 비록 상대적으로 얇은 박막이 증착되었지만, 박막이 성장한 것을 확인하였다. 그러나 출력에 따른 박막성장 결과를 보면 14 kW조건에서 모재근처의 온도는 1,182 K으로 22 mm일 때와 유사한 온도가 모재근처에 형성되는데 박막은 성장하지 못하였다. 이 결과를 미루어보면

필라멘트에 일정 수준이상의 출력 공급되어 다이아몬드 박막이 성장하기 위한 공정 기체의 활성화가 충분히 이루어져야 박막이 성장하기 시작한다고 볼 수 있다. 반면 26 mm에서는 동일한 출력이 공급되었음에도 불구하고 박막이 성장하지 못하였는데 이는 모재근처에서 고온의 환경이 제공되지 않았기 때문이다. 따라서 다이아몬드 박막 성장을 위해서는 필라멘트로부터의 충분한 열공급과 모재근처에서 또한 일정한 수준 이상의 온도장이 형성이 필요함을 확인하였다.

출력에 따른 박막 실험 결과와 마찬가지로, 거리에 따라서도 기체 온도가 너무 높아졌을 경우 오히려 박막의 두께가 감소하는 것을 확인하였다. 이는 출력에서 언급한 이유와 같으며, 이는 식각률의 증가이기 때문이다. 종합적으로 미루어보면, 해당 HFCVD 공정에서는 16 kW의 충분한 출력과 모재근처에서 약 1,200 ~ 1,300 K 범위의 온도가 형성되어야 다이아몬드 박막이 잘 성장하는 것으로 확인되었다.

온도분포와 박막증착 결과를 비교한 결과, 박막성장에 온도가 중요한 요소임이 확인되었다. 또한 모재에서 특정 온도 범위가 형성되어야 박막성장이 원활히 이루어지며 이는 온도분포가 활성종들의 농도와 반응의 정도를 좌우하기 때문으로 예측할 수 있다. 따라서 주요 활성종인 수소 원자의 생성 및 소멸을 다룰 수 있는 반응성 유동 해석 모델링 기법이 개발되었고, 다음 장에서 소개될 것이다.

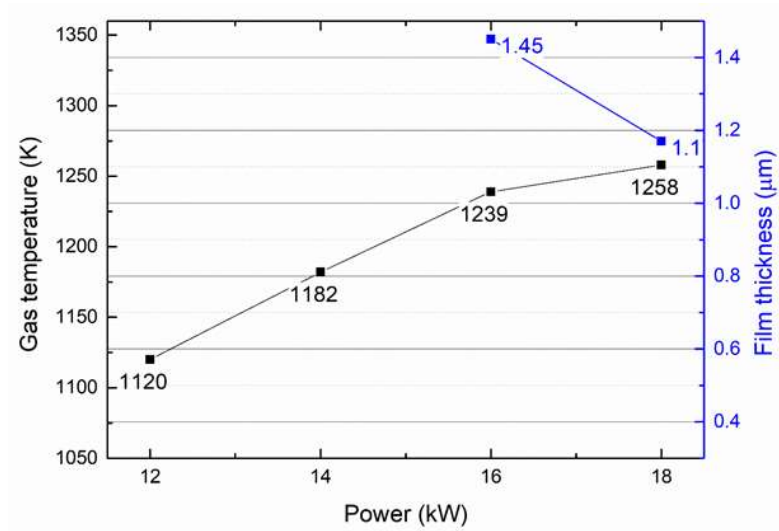


그림 20. 출력에 따라 계산된 Worktable로부터 0.5 mm 위 지점의 기체온도와 증착된 박막의 두께 변화

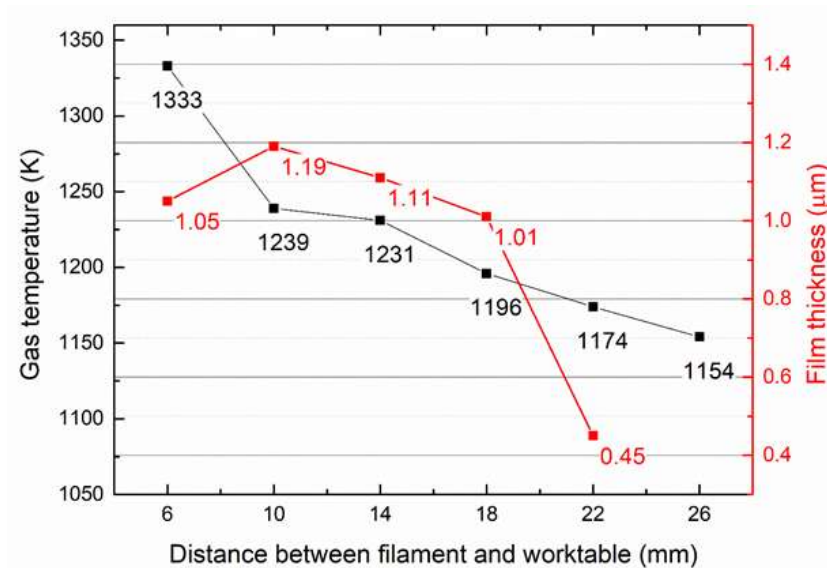


그림 21. 필라멘트와 Worktable사이 거리에 따라 계산된 Worktable로부터 0.5 mm 위 지점의 기체온도와 증착된 박막의 두께 변화

제 4 장 열유동 및 수소원자 거동해석

제 1 절 열유동 및 수소원자 거동 해석 방법

1. HFCVD 공정에서 수소원자의 역할

HFCVD 공정의 열유동 및 박막 성장 실험 결과 분석을 통해서 모재 근처에서 일정 온도 이상에서는 수소원자에 의한 식각의 효과가 두드러져 박막 성장은 저해하는 것으로 확인되었다. 이처럼 수소원자는 박막 성장 측면에서 카본과 결합하여 CH와 같은 탄화수소로 변하며 식각의 작용을 한다. 다이아몬드보다 흑연과 더욱 잘 반응하여 고순도의 다이아몬드 박막을 성장하게도 하지만 일정 온도 이상에서는 다이아몬드와도 반응하여 두꺼운 박막을 만드는데 부정적인 영향을 끼친다.

또한 열전달 관점에서 또한 수소기체는 중요한 역할을 담당한다. HFCVD 공정에서 수소원자는 필라멘트표면과 수소분자의 비균질 촉매 반응에 의해 생성된다 [9,24,25]. 촉매 반응의 활성화 에너지는 150 kJ로서 330 kJ인 기상에서 해리반응의 활성화 에너지에 비해 낮다. 그러므로 대부분의 수소 원자가 필라멘트와 비균질 촉매 반응에 의해 생성되고 이 반응은 흡열반응으로 필라멘트로부터 열을 흡수한다. 필라멘트 표면에서 생성된 이 수소원자들이 모재로 확산되어 모재 표면에서 다시 수소분자로 재결합이 되는데, 이 반응은 발열반응으로서 모재로 열을 방출하게 된다. 이 과정을 통해 수소기체가 공정에서 필라멘트로부터의 열을 모재로 전달하는 역할을 하게 된다. 따라서 HFCVD 공정의 열전달을 제대로 해석하기 위해서는 전도와 복사와 더불어 수소기체에 의한 열전달 현상까지 포함해야 함을 의미한다.

2. 수소원자 거동해석 방법

그림 22는 Whal 외 5명의 연구자들에 의해 디자인된 HFCVD 반응기의 2차원 도식이다[26]. Olivas-Martinez 외 5명의 연구자들은 해당 반응기를 해석하여 열 유동 및 수소원자, 메틸기등 다양한 화학종의 농도분포를 예측하였다[14]. 해당 결과는 실험과 매우 유사하였지만, 모재 근처에서 측정된 화학종 농도값을 필요로 하는 제약을 갖고 있다. 따라서 비균질 반응을 반응성 유동과 함께 모사하여 수소원자의 생성량 및 수소원자의 거동을 해석하는 모델링 기법을 개발하였다.

그림 23은 그림 22의 반응기에 대한 2차원 격자 형상이다. 필라멘트 및 모재 근처에서 수소분자 및 수소원자와 비균질 반응이 활발히 일어날 것이므로 필라멘트와 모재 근처에서의 격자를 촘촘히 구성하였다. 규격은 그림 22에 나타나 있으며, 필라멘트와 반응기 벽의 경계조건은 등온 조건으로 각각 2,300, 300 K으로 설정하였으며 모재는 Coupled 벽 조건을 사용하였다.

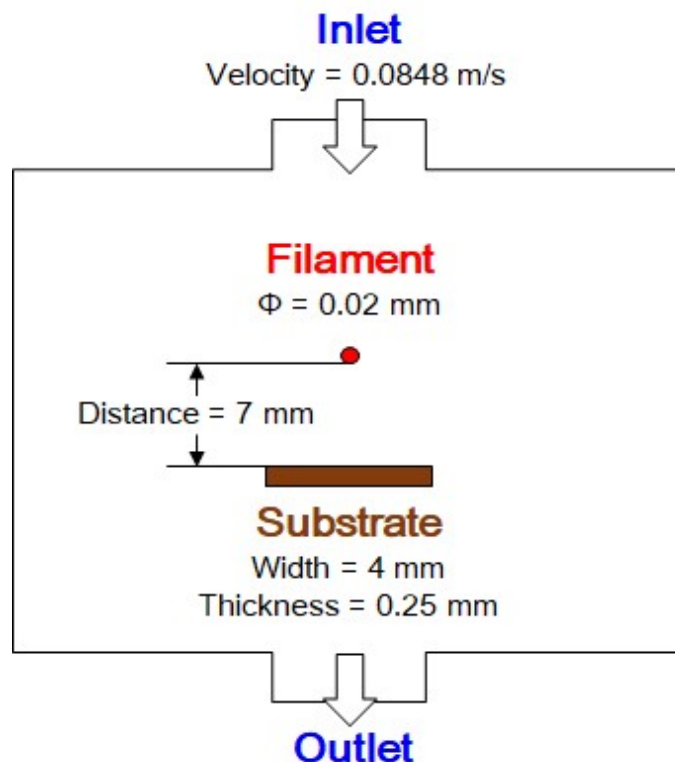


그림 22. Whal[26]에 의해 디자인된 HFCVD 반응기의 2차원 도식

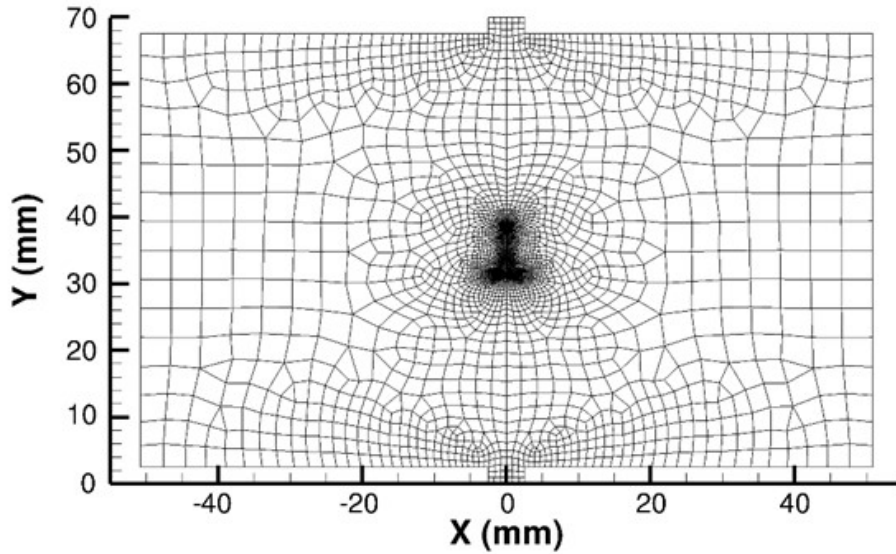


그림 23. What[26]에 의해 디자인된 HFCVD 반응기에 대한 2차원 격자형상

지배방정식은 기존 열유동 방정식에 적용된 식들과 더불어 추가적으로 화학종 보존 방정식이 추가되었고, 화학종 보존 방정식은 아래와 같다.

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_i) = -\nabla \cdot \vec{j}_i + R_i \quad (2)$$

Y_i 는 i 화학종의 질량분율, $\vec{j}_i (kg/m^2 \cdot s)$ 는 i 화학종의 확산속 그리고 $R_i (kg/m^3 \cdot s)$ 는 i 화학종의 균질 화학반응에 의한 순 생성량이다. 해당식에서 확산속은 아래의 식과 같이 표현된다.

$$\vec{j}_i = -\rho D_{i,m} \nabla Y_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T} \quad (2)$$

$D_{i,m} (m^2/s)$ 는 i 화학종의 질량 확산 계수, $D_{T,i} (kg/m \cdot s)$ 는 i 화학종의 열확산 계수이다. 질량 확산 계수란 혼합물에서 농도 구배에 의한 화학종들의 이동 정도를 정의하기 위해 사용되며, 열확산 계수란 온도 구배에 의한 화학종들의 이동 정도를 정의하기 위해 사용된다.

기체와 고체사이의 비균질 화학반응에 의해 고체 표면에서 야기되는 화학종들의 생성 및 손실을 정의하기 위해 다음과 같은 식이 추가적으로 적용되었다.

$$\vec{j}_i \cdot \vec{n} = R_i'' \quad (2)$$

\vec{n} 는 표면에 수직 방향의 단위 벡터, $R_i''(kg/m^2 \cdot s)$ 는 i 화학종의 비균질 화학반응에 의한 순 생성량이다.

균질 및 비균질 반응률은 화학종의 농도와 반응상수에 의해 정의된다. 반응상수 k_f 는 아레이우스 식에 의해 정의되며 아래의 식을 통해 표현된다.

$$k_f = AT^\beta \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

A (consistent unit)는 pre-exponential 인자, E_a (kcal/mol)는 활성화 에너지, R (kcal/K · mol)는 기체상수 그리고 T (K)는 온도이다. 표 3은 기상에서 수소기체들의 해리 및 재결합 반응에 대한 아레이우스 식의 계수들이 나타나있다. 표 4와 표 5에는 수소 기체와 고체의 비균질 화학 반응에 대한 아레이우스 식의 계수들이 나타나있다. 표 4는 탄탈럼과 수소기체의 반응을 다루고[27], 표 5는 탄소와 수소기체의 반응을 다룬다[28].

표 3. 수소기체의 기상에서의 균질 화학반응식과 아레이우스 상수

| | 반응식 | A | β | E_a |
|---|-----------------------------------|----------------------|---------|-------|
| 1 | $H+H+H_2 \leftrightarrow H_2+H_2$ | 9.7×10^{16} | -0.6 | 0 |

표 4. 수소기체와 필라멘트와의 비균질 화학반응식과 아레이우스 상수

| | 반응식 | A | β | E_a |
|---|------------------------------|-----------------------|---------|--------|
| 1 | $Ta^s+H_2 \rightarrow TaH+H$ | 1.69×10^{12} | 0.5 | 20.736 |
| 2 | $TaH+H \rightarrow Ta^s+H_2$ | 9.03×10^{12} | 0 | 0 |
| 3 | $TaH \rightarrow H+Ta^s$ | 1.00×10^{13} | 0 | 82.944 |
| 4 | $H+Ta^s \rightarrow TaH$ | 1.72×10^{13} | 0 | 0 |

표 5. 수소기체와 모재와의 비균질 화학반응식과 아레이우스 상수

| | 반응식 | A | β | E_a |
|---|----------------------------|-----------------------|---------|--------|
| 1 | $C^s+H_2 \rightarrow CH+H$ | 1.51×10^7 | 1.12 | 14.940 |
| 2 | $CH+H \rightarrow C^s+H_2$ | 1.39×10^{12} | 0 | 7.003 |
| 3 | $CH \rightarrow H+C^s$ | 3.70×10^{15} | -0.72 | 95.483 |
| 4 | $C^s+H \rightarrow CH$ | 3.12×10^{11} | 0 | 0 |

제 2 절 열유동 및 수소원자 거동 해석 결과

1. 2차원 온도 및 수소원자 농도 분포 결과

1-1 온도분포 변화

그림 24는 계산된 2차원 온도 분포 결과이다. 그림에 나타나 있듯이 필라멘트로부터 온도가 급격히 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 그림 25는 필라멘트 중심으로부터 모재까지의 온도를 그래프를 통해 나타내었고, 복사열전달을 포함한 계산과 포함하지 않은 계산의 경우를 비교하였다. 또한 [26]에 보고된 온도 측정 결과 또한 같이 나타내었다. 계산 결과 복사열전달을 포함한 계산이 포함하지 않았을 때 보다 모재 근처에서 온도가 더 낮은 것을 확인 할 수 있는데, 이는 모재의 열이 복사열에 의해 냉각되기 때문이다. 또한 측정 결과와 비교해 보았을 때 복사열전달을 포함한 계산이 측정값과 더 유사한 경향을 보이는 것을 확인 할 수 있다.

1-2 수소원자 농도분포 변화

그림 26은 전산해석을 통해 계산된 수소농도의 2차원 분포를 나타낸다. 필라멘트 주변에서 가장 높은 농도를 보이는 것을 확인할 수 있다. 계산된 필라멘트 표면에서의 수소원자 및 수소분자의 질량분율을 선행연구에서 보고된 결과[14]와 비교해보았다. 현재 연구를 통해 계산된 필라멘트에서 수소원자와 수소분자의 질량분율은 각각 0.035, 0.965이고, [14]에서 보고된 결과는 0.037, 0.963이다. 두 결과가 매우 유사하며 현재 기법의 타당성을 보이고 있다. 현재 전산해석 방법의 장점은 [14]에서 사용한 Two-step 방식과는 다르게 농도 측정 데이터가 없어도 수소원자의 생성량을 예측할 수 있다는 것이며, 이는 다른 여러 HFCVD 공정에 적용되어 열전달 및 활성종들의 농도를 보다 효율적으로 예측할 수 있다.

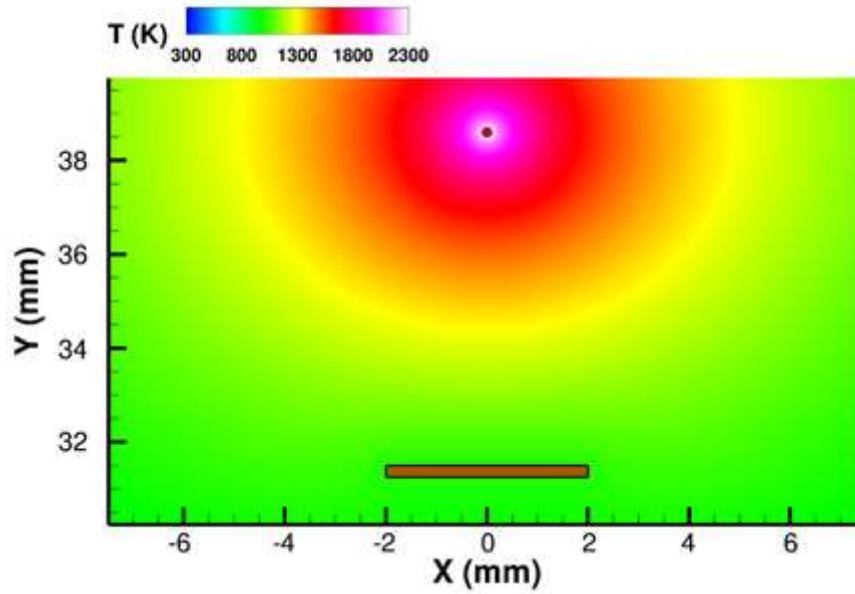


그림 24 . 필라멘트와 모재 근처 영역의 2차원 온도 분포

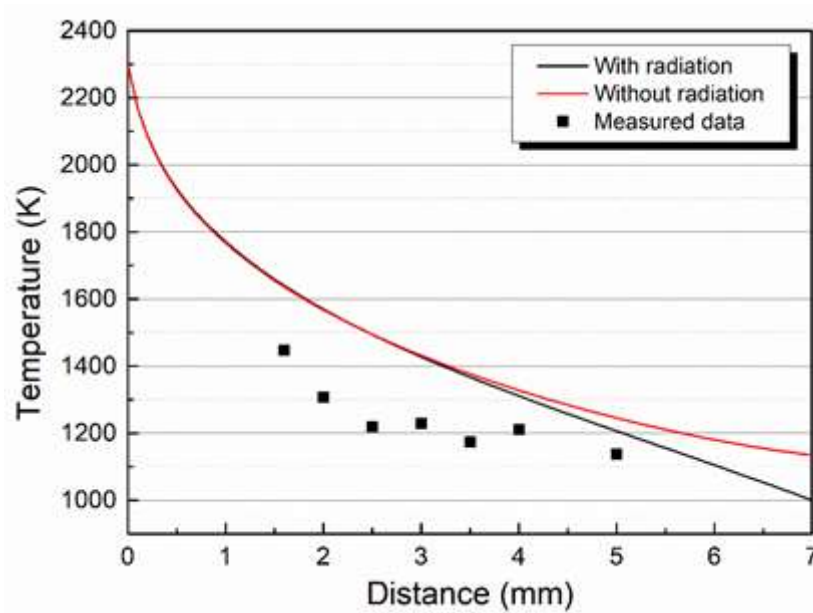


그림 25. 필라멘트로부터 모재까지 온도프로파일; 복사선을 고려하였을 경우와, 복사선을 고려하지 않았을 경우, 그리고 참고문헌 [26]에 보고된 온도 측정값

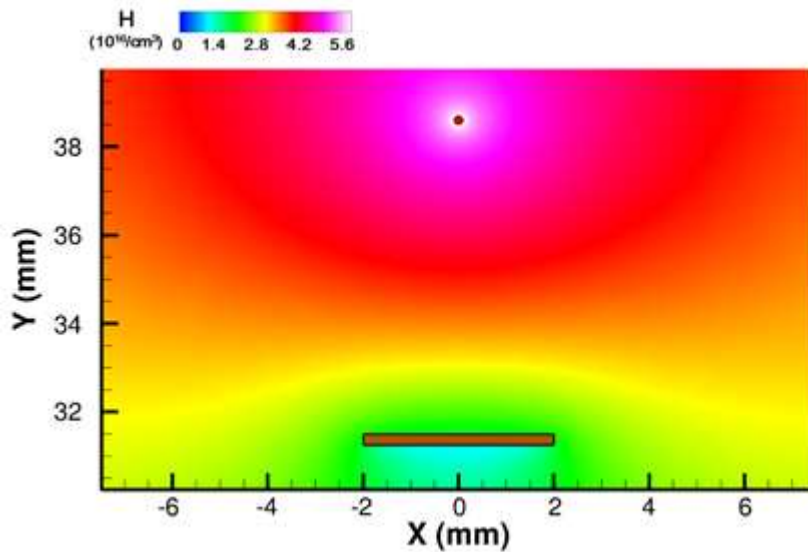


그림 26. 필라멘트와 모재 근처 영역의 2차원 수소원자 농도 분포

2. 수소원자 거동해석

다이아몬드 박막증착에 수소원자가 중요한 역할을 하기 때문에 모재 근처에서 수소원자의 거동을 해석하였다. 수소원자의 거동해석은 모재 근처에서 수소원자의 분포를 파악하고 수소원자 수송에 영향을 미치는 요인 등을 분석하였다.

2-1 열확산에 의한 수소원자 수송

열확산이란 온도구배가 존재할 때, 이 온도구배를 줄이기 위해 물질이 수송되는 현상을 의미하며 HFCVD 공정에서 열확산이 물질 수송에 중요한 요소로 보고되었다[11,26].

그림 27은 모재 중심으로부터 끝단까지 모재표면에서 0.01 mm 위 지점의 기체 온도 프로파일을 나타낸다. 큰 차이는 아니지만 모재 끝단으로 갈수록 기체온도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 온도 구배가 열확산을 야기할 것이고, 모재 중심으로부터 끝단까지 모재표면에서 0.01 mm 위 지점에서 수소원자의 열확산 계수 프로파일이 그림 28에 나타나있다. 열확산 계수는 상대적으로 가벼운 종이 차가운 영역에서 뜨거운 영역으로 수송되며, 음의 값을 갖는다. 열확산에 의해 수소원자는 모재 중심에서 상대적으로 뜨거운 모재 가장자리 부분으로 확

산되게 된다. 결과적으로 열확산에 의해 형성된 모재 중심으로부터 끝단까지 모재표면에서 0.01 mm 위 지점에서 형성된 수소원자 농도분포가 그림 29에 나타나 있다. 수소원자의 농도는 모재중심으로부터 1.9 mm까지 꾸준히 상승하는 것으로 확인되었고, 해당 지점에서 수소원자 농도의 최저와 최대값의 차이가 약 10% 정도이다. 비록 큰 차이는 아니지만, 수소원자가 다이아몬드 박막 증착 관점에서 주요한 영향을 끼치기 때문에 대면적의 모재에 박막을 증착해야하는 조건에서 수소원자 농도 구배는 균질한 박막증착에 중요한 요소이다.

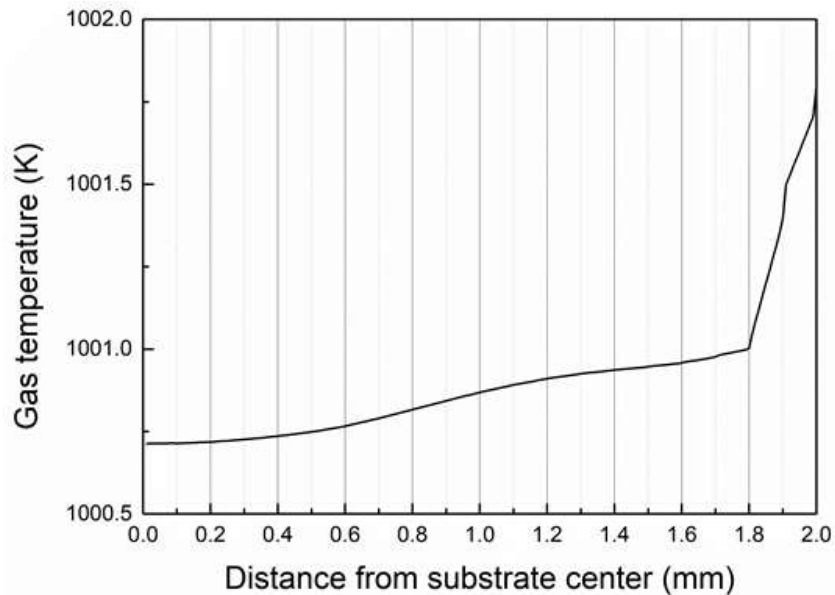


그림 27. 모재 중심으로부터 모재 끝단까지 모재로부터 0.01 mm 위 지점의 기체 온도 프로파일

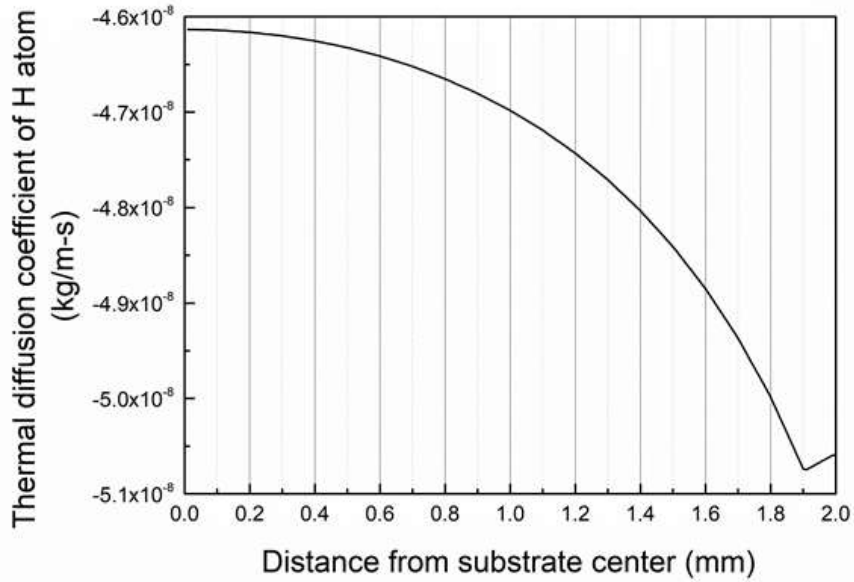


그림 28. 모재 중심으로부터 모재 끝단까지 모재로부터 0.01 mm 위 지점의 수소원자의 열확산 계수 프로파일

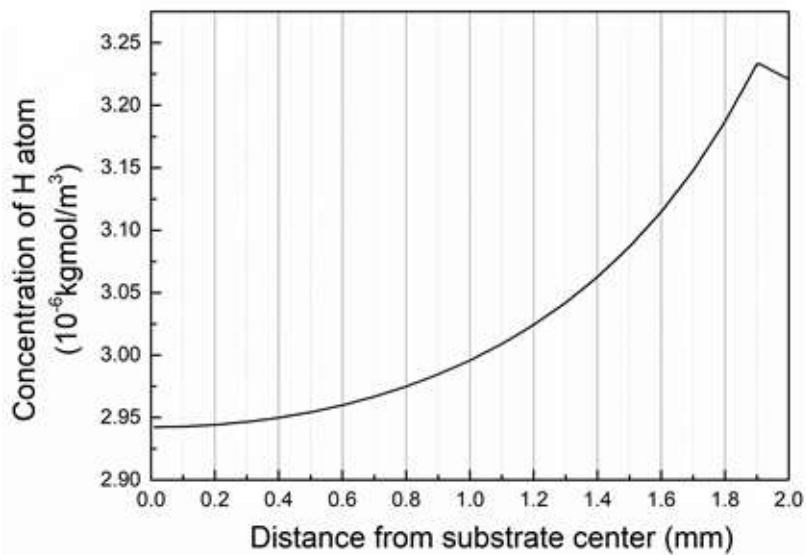


그림 29. 모재 중심으로부터 모재 끝단까지 모재로부터 0.01 mm 위 지점의 수소원자의 농도 프로파일

2-2 가장자리 부분에서 대류수송 영향 증가

그림 30은 모재 근처의 대류 속도 벡터를 나타낸다. HFCVD 공정의 대류유동은 대부분 자연대류 현상에 의해 이루어진다. 자연대류란 뜨거운 기체가 밀도가 낮아져 상승하는 기류에 의한 발생하는 유동을 의미한다. 그림 30에 나타나있듯이 모재 가장자리 부분에서 가열된 기체가 상승하는 유동이 모재 중심에 비해 강함을 확인할 수 있다. 물질수송의 중요도를 나타내는 무차원수인 Pe 수가 HFCVD 공정에서는 0.08[6]로 매우 낮다. 이는 물질확산이 대부분 확산에 의해 이루어짐을 의미하지만, 모재 가장자리에서는 그 중요도가 바뀔 수 있음을 속도 벡터를 통해 확인할 수 있다.

그림 31은 모재 중심으로부터 모재 끝단까지 모재로부터 0.01 mm 위 지점의 Y 방향 속도 프로파일이다. 보이는 것과 같이 약 1.8 mm 이후에 속도가 급격히 상승하는 것으로 확인할 수 있다. 이것은 1.8 mm 지점 이후로 물질확산이 대류에 의해서도 영향을 받으며, 이는 수소원자 농도 분포에도 영향을 줄 수 있다는 것을 의미한다. 따라서 그림 28와 29에 열확산 계수와 수소원자의 농도가 1.9 mm 이후에 변곡점이 생기는데 이는 모재 가장자리 부분에서 대류에 의한 영향이 커짐을 보여준다.

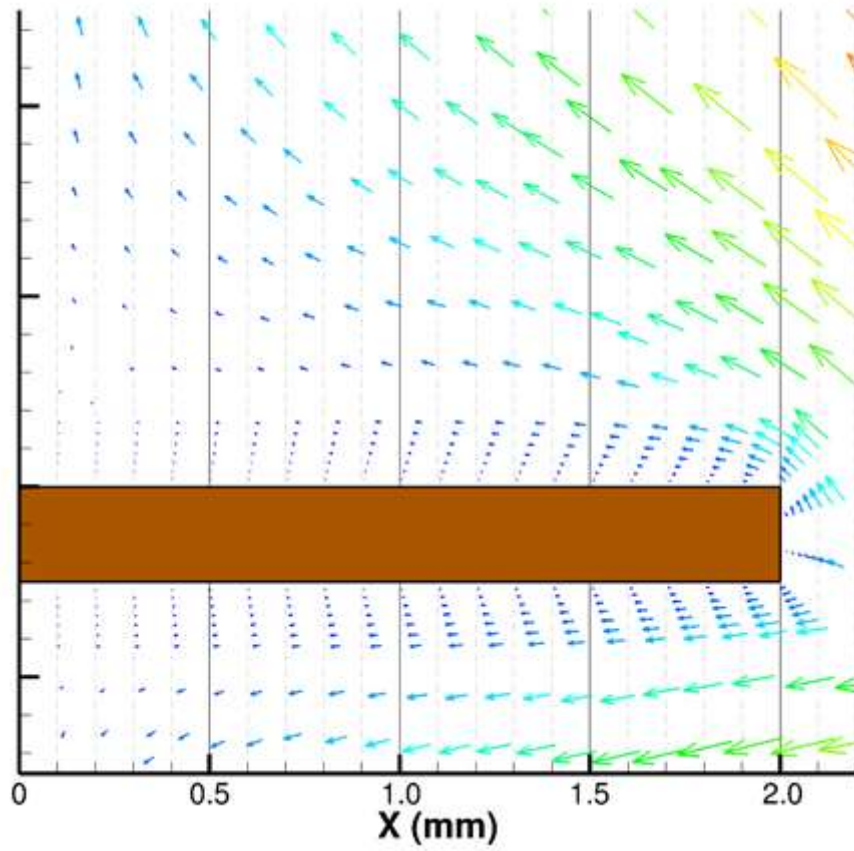


그림 30. 모재 근처 영역 대류 속도 벡터

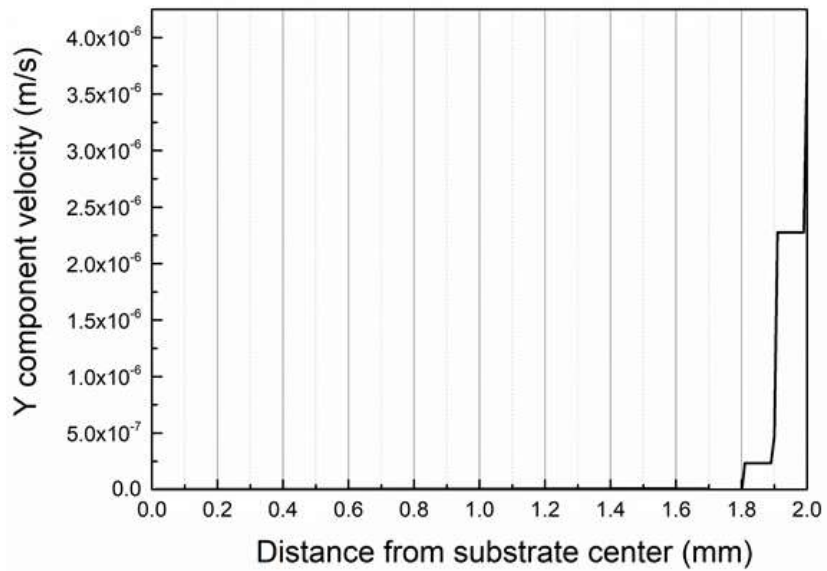


그림 31. 모재 중심으로부터 모재 끝단까지 모재로부터 0.01 mm 위 지점의 Y 방향 속도 프로파일

제 5 장 결론

본 논문은 HFCVD 공정의 열유동 전산해석 및 진단에 관한 내용이다. HFCVD 공정을 통해 주로 제조하는 다이아몬드 박막의 품질은 필라멘트 온도, 모재의 온도, 수소원자 농도등에 영향을 받는데, 이러한 변수들의 영향을 해석하기 위한 모델링 기법을 개발하였다. 또한 진단 실험을 통해 모델링 기법을 비교 검증하였다.

HFCVD 공정을 해석하기 전, Hot Filament Chamber를 구축하고 해당 반응의 열유동 해석과 진단실험을 진행하였다. 출력이 480, 576 그리고 672 W의 3가지 경우에 대하여 열유동 해석과 진단실험이 진행되었으며, 필라멘트 온도 진단은 이색분광법을 적용하여 수행되었다. 열유동 해석을 통해 계산한 필라멘트의 온도가 출력에 따라 2,070, 2,167 그리고 2,253 K이었으며, 진단 실험을 통해 도출한 필라멘트의 온도는 2,051, 2,160 그리고 2,214 K으로 두 방법의 오차가 최대 1.7%로 매우 유사하였다. 이 결과 통해 열유동 해석 및 진단실험 방법의 타당성이 검증되었으며, 해당 열유동 해석 기법을 실제 HFCVD 공정에 적용하여 내부 열유동과 박막 실험과의 상관관계를 분석하였다.

HFCVD 공정을 이용한 다이아몬드 박막 실험은 부산대학교에서 진행하였으며, 출력과 필라멘트와 Worktable사이 거리에 따라 수행되었다. 열유동 해석 결과 계산한 필라멘트 온도는 측정된 필라멘트 온도와 최대 3.5%의 오차로 매우 유사한 값을 보였다. Worktable의 온도의 경우 측정하기 불가능하므로 계산을 통해서만 유추가 가능한데, 출력과 거리에 따라 1,050 ~ 1,250 K의 범위에서 변함을 확인하였다.

해당 열유동 결과를 박막 증착실험 결과와 비교하였다. 필라멘트의 온도가 낮은 12, 14 kW의 경우 박막이 성장하지 못하였고, 필라멘트의 온도가 16 kW로 고정되고 거리만 변했을 경우에는 대부분 박막이 성장한 것으로 볼 때, 박막은 공정기체의 활성화를 위해 필라멘트로부터 충분한 열원이 공급되어야 성장함을 확인하였다. 또한 모재 근처의 온도가 특정 온도 이상에서는 오히려 박막 두께가 얇아짐을 확인하였는데, 이는 모재 근처 온도가 상승할수록 수소원자에 의한 식

각이 탄소의 증착 속도보다 빨라지기 때문으로 유추되었다. 계산된 온도와 실험 결과를 비교하였을 때 최적의 모재의 온도는 1,200 ~ 1,300 K 범위로 예측할 수 있다.

열유동과 박막실험결과 모재근처의 필요이상의 고온은 수소원자의 식각반응을 촉진하는 것으로 확인되었다. 이와 같이 수소원자는 다이아몬드 성장 측면에 매우 중요한 역할을 한다. 또한 필라멘트 및 모재와 비균질 반응을 통해 열전달의 역할을 담당하기도 한다. 따라서 수소원자의 농도 및 거동을 예측하는 것이 중요하다. 이를 위해 기존에는 Two-step 방식을 통해 수소 원자의 농도를 예측하였는데, 본 논문에서는 수소기체의 화학반응을 결합한 한 번의 과정을 통해 수소원자의 농도를 예측하는 기법이 개발되었다.

수소기체의 화학반응을 결합한 열유동 계산 결과는 기존에 보고된 문헌들과 비교, 검증되었는데, 필라멘트 표면에서 수소원자 및 수소기체의 질량분율 값이 거의 유사함을 보이며 기법의 타당성을 보였다. 해당 방법은 기존의 Two-step 방식에서는 활성종 농도 측정값이 필요하다는 제약을 벗어나 계산만으로 활성종들의 농도를 비교적 유사하게 예측할 수 있음에 의미가 있다.

또한 수소원자가 모재 근처에서 수송되는 메커니즘을 분석해보았다. 수소원자는 온도차에 의한 열확산에 의해서 대부분 수송이 되는 것으로 확인되었다. 상대적으로 온도가 낮은 모재 중심으로부터 온도가 높은 모재 가장자리로 열확산에 의해 수소원자가 수송되며, 농도의 최대와 최소값의 차이가 10%로 확인되었다. 이는 대면적의 모재에 증착에 자료로 활용될 수 있다. 또한 모재 가장자리 부분에서는 대류에 의한 수송 정도가 증가하며 Edge효과가 발생하는데, 이 부분에서는 수소원자의 농도 프로파일의 변곡점이 발생하며 물질수송에서 확산과 대류에 의한 영향이 공존함을 확인하였다.

HFCVD 공정의 열유동 전산해석 및 진단을 통해 HFCVD 공정의 열유동을 해석하고 주요 활성종인 수소원자의 거동을 해석하는 모델링 기법을 개발하였다. 해당 기법은 HFCVD 공정의 Scale-up과정에서 설계 및 공정 변수를 제안하기 위해 사용될 수 있다.

참 고 문 헌

- [1] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka, "Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas", *J. Mater. Sci.* 17, 3106-3112, (1982).
- [2] B. Gomez-Ruiz, S. Gomez-Lavin, N. Diban, V. Boiteux and A. Colin, "Boron doped diamond electrooxidation of 6:2 fluorotelomers and perfluorocarboxylic acids. Application to industrial wastewaters treatment", *J. Electroanal. Chem.* 798, 51-57, (2017).
- [3] S. Vasilie, F. Manea, A. Bacju and A. Pop, "Dual use of boron-doped diamond electrode in antibiotics-containing water treatment and process control", *Process Saf. Environ. Protect.* 117, 446-453, (2018).
- [4] S. Jevtic, A. Stefanovic, D. M. Stankovic, M. V. Pergal, A. T. Ivanovic, A. Jokic, B. B. Petkovic, "Boron-doped diamond electrode - A prestigious unmodified carbon electrode for simple and fast determination of bentazone in river water samples", *Diam. Relat. Mater.* 81, 133-137, (2018).
- [5] D. G. Goodwin and G. G. Gavillet, "Numerical modeling of the filament-assisted diamond growth environment", *J. Appl. Phys.* 68, 6393-6400, (1990).
- [6] T. DebRoy, K. Tankala, W. A. Yarbrough and R. Messier, "Role of heat transfer and fluid flow in the chemical vapor deposition of diamond", *J. Appl. Phys.* 68, 2424-2432, (1990).
- [7] E. Kondoh, K. Tanaka and T. Ohta, "Reactiveflow simulation of the hotfilament chemicalvapor deposition of diamond", *J. Appl. Phys.* 74, 4513-4520, (1993).
- [8] C. Wolden, S. Mitra and K. K. Gleason, "Radiative heat transfer in hotfilament chemical vapor deposition diamond reactors", *J. Appl. Phys.* 72, 3750-3758, (1992).
- [9] C. Wolden and K. K. Gleason, "Heterogeneous formation of atomic hydrogen in hotfilament diamond deposition", *Appl. Phys. Lett.* 62, 2329-2331, (1993).
- [10] K. Tankala and T. DebRoy, "Modeling of the role of atomic hydrogen in heat transfer during hot filament assisted deposition of diamond", *J. Appl. Phys.* 72, 712-718, (1992).
- [11] Y. A. Mankelevich, A. T. Rakhimov and N. V. Suetin, "Two-dimensional simulation of a hot-filament chemical vapor deposition reactor", *Diam. Relat. Mater.* 5, 888-894, (1996).
- [12] Y. A. Mankelevich, A. T. Rakhimov and N. V. Suetin, "Three-dimensional simulation of a HFCVD reactor", *Diam. Relat. Mater.* 7, 1133-1137, (1998).

- [13] Y. A. Mankelevich, N. V. Suetin, M. N. R. Ashfold, J. A. Smith and E. Cameron, "Experimental data vs. 3-D model calculations of HFCVD processes: correlations and discrepancies", *Diam. Relat. Mater.* 10, 364-369, (2001).
- [14] M. Olivas-Martinez, M. Perez-Tello, R. Cabanillas-Lopez, O. Contreras-Lopez, G. Soto-Herrera and F. Castillon-Barraza, "A computational model for the hot-filament chemical vapour deposition process to produce diamond films", *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 15, 237-261, (2007).
- [15] KueiHsien Chen, MeiChen Chuang, C. Murray Penney and William F. Banholzer, "Temperature and concentration distribution of H₂ and H atoms in hotfilament chemicalvapor deposition of diamond", *J. Appl. Phys.* 71, 1485-1493, (1992).
- [16] David S. Dandy and Michael E. Coltrin, "Effects of temperature and filament poisoning on diamond growth in hotfilament reactors", *J. Appl. Phys.* 76, 3102-3113, (1994).
- [17] H. L. Duan, G. A. Zaharias and Stacey F. Bent, "The effect of filament temperature on the gaseous radicals in the hot wire decomposition of silane", *Thin Solid Films* 395, 36-41, (2001).
- [18] Xinchang Wang, Xiaotian Shen, Fanghong Sun and Bin Shen, "Simulation optimization of filament parameters for uniform depositions of diamond films on surfaces of ultra-large circular holes", *Appl. Surf. Sci.* 388, 593-603, (2016).
- [19] Chang Weon Song, Yong Hee Lee, Si Young Heo, Nong-Moon Hwang, Sooseok Choi and Kwang Ho Kim, "Computer Simulation of Temperature Parameter for Diamond Formation by Using Hot-Filament Chemical Vapor Deposition", *Coating*, 8, 15, (2018).
- [20] B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov and B. V. Derjaguin, "VAPOR GROWTH OF DIAMOND ON DIAMOND AND OTHER SURFACES", *J. Cryst. Growth* 52, 219-226, (1981).
- [21] D. V. Fedoseev, V. P. Varnin and B. V. Deryagin, "Synthesis of Diamond in Its Thermodynamic Metastability Region", *Russ. Chem. Rev.* 53, 435-444, (1984).
- [22] Michael Frenkalch, "The role of hydrogen in vapor deposition of diamond", *J. Appl. Phys.* 65, 5142-5149, (1989).
- [23] Chang Weon Song, Yong Hee Lee, Sooseok Choi, Nong-Moon Hwang and Kwang Ho Kim, "Temperature Simulation and Diamond Deposition Behavior with Distance Between Filament and Susceptor During Hot-Filament Chemical Vapor Deposition", *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 10, 1-6, (2018).

- [24] L. Schafer, C. P. Klage, U. Meier and K. KohseHoinghaus, "Atomic hydrogen concentration profiles at filaments used for chemical vapor deposition of diamond", *Appl. Phys. Lett.* 58, 571-573, (1991).
- [25] T. Otsuka, M. Ihara and H. Komiyama, "Hydrogen dissociation on hot filament and tungsten filaments under diamond deposition conditions", *J. Appl. Phys.* 77, 893-898, (1995).
- [26] E. H. Wahl, T. G. Owano, C. H. Kruger, Y. Ma, P. Zalicki and R. N. Zare, "Spatially resolved measurements of absolute CH_3 concentration in a hot-filament reactor", *Diam. Relat. Mater.* 6, 476-480, (1997).
- [27] Dane W. Comerford, James A. Smith, Michael N. R. Ashfold and Yuri A. Mankelevich, "On the mechanism of H atom production in hot filament activated H_2 and CH_4/H_2 gas mixtures", *J. Chem. Phys.* 131, 044326, (2009).
- [28] Michael Frenkach and Hai Wang, "Detailed surface and gas-phase chemical kinetics of diamond deposition", *Phys. Rev. B*, 43, 1520-1545, (1991)

