

나노결정질 다이아몬드 입자 성장 과정

Growth Processes of Nanocrystalline Diamond Crystallites

정두영, 강찬형

한국산업기술대학교 신소재공학과

초 록 : 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착(MPCVD) 시스템을 이용하여 실리콘 웨이퍼 위에 나노결정질 다이아몬드 박막을 증착하였다. 공정압력, 마이크로웨이브 전력, Ar/CH₄ 조성비를 일정하게 놓고 기판온도를 400°C 및 600°C, 증착시간을 0.5, 1, 4시간으로 변화시켜 박막의 성장 과정을 관찰하였다. 성장 초기에 약 30 nm 크기의 나노 결정립으로 이루어진 구형 입자가 형성되어 시간의 경과에 따라 입자들이 성장하고 4시간 이후에는 입자들이 서로 붙어 완전한 박막을 형성함을 관찰하였다. 같은 증착시간에서 기판온도가 400°C에서 600°C로 증가함에 따라 다이아몬드 입자의 크기가 증가하였다. 시간의 경과에 따라 기판 위에서 입자들이 차지하는 면적의 비율은 증가하였다.

1. 서론

나노결정질 다이아몬드(NCD) 박막은 높은 경도, 낮은 열팽창계수, 낮은 마찰계수 등의 뛰어난 기계적 성질을 가지고 있기 때문에 절삭공구나 내마모 재료의 코팅막 등으로 응용되고 있다.¹ 그러나 공정변수가 다양하여 양질의 NCD 박막을 재현성 있게 얻는 것은 기술이기보다 예술의 경지인 것으로 알려져 있고, 박막 성장의 속도론적 고찰은 전무한 실정이다. 본 연구에서는 Ar과 CH₄ 분위기에서 MPECVD법으로 기판온도를 낮게 유지하면서 시간의 경과에 따르는 입자의 성장 과정을 관찰하였다.

2. 실험방법

Si N-type (100) 웨이퍼를 초음파 세척기 내에서 BOE(Buffered Oxide Etch) 용액에 1분, 아세톤과 메탄올에서 각각 3분 동안 세정한 후, 메탄올에 나노다이아몬드 분말을 분산시킨 용액에 1시간, 메탄올에 1시간 동안 전처리를 하였다. 전처리한 웨이퍼 기판을 MPCVD 시스템에 장착하고 Ar/CH₄ 조성비 200/2 sccm, 작업압력 110 torr, 마이크로웨이브 전력 1.2 kW 조건에서 처음에는 기판을 가열하지 않고 플라즈마 자체 에너지만으로 증착을 실시하였다. 기판을 놓는 Mo holder 아래에 설치된 열전대로 온도를 측정된 결과 30분 후 380°C에 도달하고, 1시간 이후에는 400°C를 유지하였다. 시간을 30분, 1시간, 4시간으로 변화시키며 증착을 실시하였다. 다음에 Mo holder 밑에 설치된 graphite heater에 전원을 연결하여 기판의 온도를 600°C로 예열시킨 후 증착시간을 30분, 1시간, 4시간으로 변화시켰다. 이렇게 준비된 각각의 시편은 XRD 분석으로 다이아몬드 결정이 증착됨을 확인하였고, 나노결정질 다이아몬드 입자를 FESEM으로 관찰하였다.

3. 실험결과 및 결론

FESEM으로 각 시편의 표면을 관찰한 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 각 온도에서 30분 증착한 시편에서 약 0.8μm 크기의 입자가 무수히 관찰되었다. 이 입자를 고배율로 확대하여 보인 것이 Fig. 3이다. 각 입자는 30~40 nm의 결정립으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 400°C에서 1시간 증착한 시편의 XRD 분석 결과(Fig. 4), 44°(111), 75°(220)에서 다이아몬드 피크를 확인하였다. 이 입자들은 시간의 경과에 따라 크기가 성장하고 4시간 이후에는 입자들이 서로 붙어 완전한 박막을 형성함을 알 수 있다. 증착 시간의 증가에 따라 단위면적 당 입자의 수는 감소하고, 기판 위에서 입자들이 차지하는 면적은 면적은 증가하였다. 같은 증착시간에서는 기판온도가 400°C에서 600°C로 증가함에 따라 다이아몬드 입자의 크기가 증가하였다. 위의 실험결과로 다이아몬드 입자는 전형적인 핵생성과 성장 과정을 거친다고 볼 수 있다. 다만 초기에 각 입자를 이루는 나노 결정립이 어떻게 형성되는지는 더 고찰할 필요가 있다.

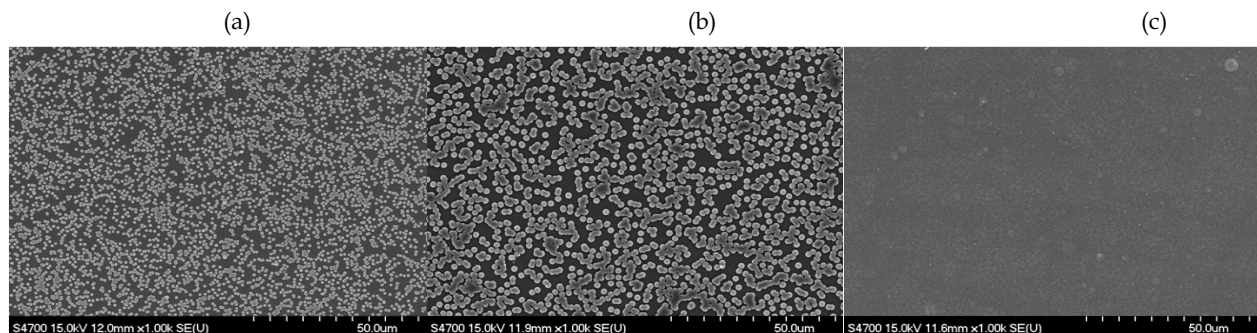


Fig. 1. FESEM images of diamond crystallites deposited at 400°C with different times; (a) 30min, (b) 1h, and (c) 4h.

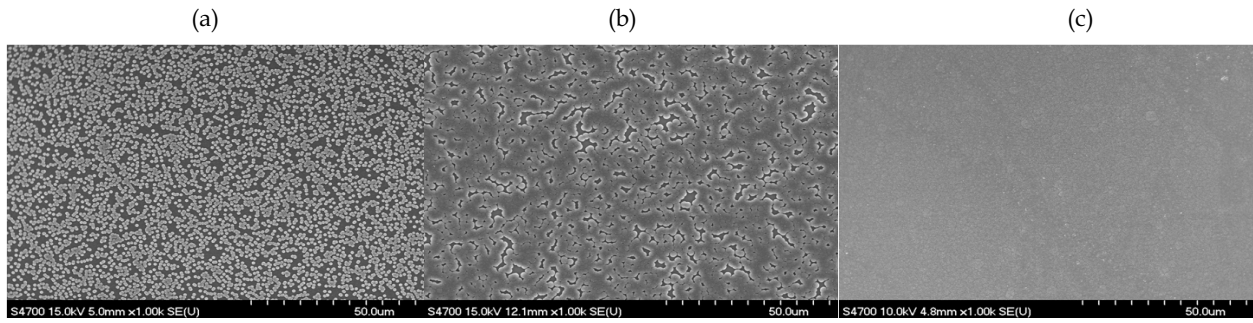


Fig. 2. FESEM images of diamond crystallites deposited at 600°C with different times; (a) 30min, (b) 1h, and (c) 4h.

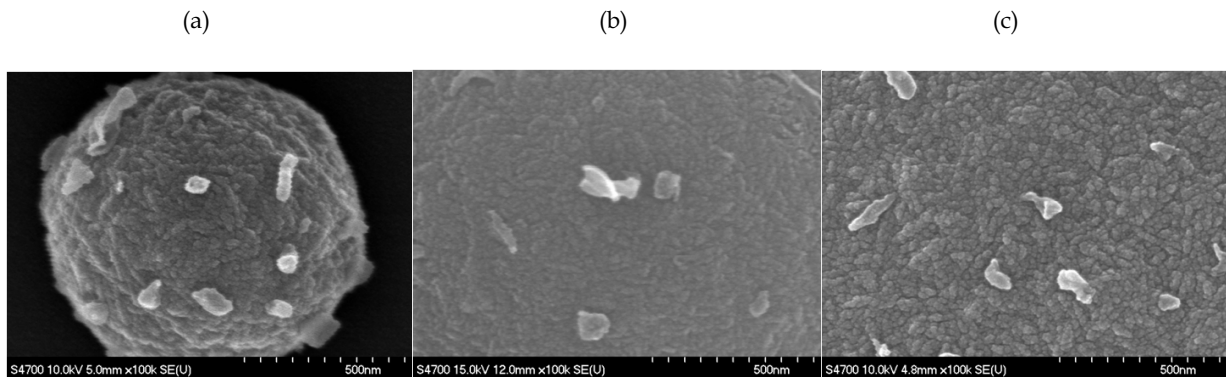


Fig. 3. Morphology of each nanocrystalline diamond crystallite deposited at 400°C with different times; (a) 30min, (b) 1h, and (c) 4h.

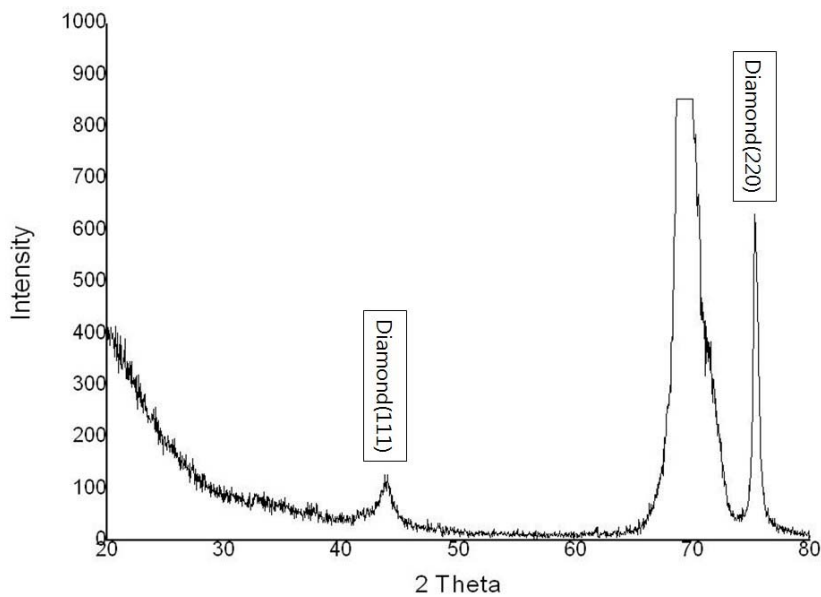


Fig. 4. The X-ray diffraction pattern obtained from the specimen deposited for 1 h at 400°C.

참고문헌

1. H. Sein, W. Ahmed, and C. Rego, *Diamond & Related Materials*, 11 (2002) 731.
2. J. Hu, Y.K. Chou, R.G. Thompson, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 26 (2008) 135.
3. D. M. Gruen, *Annual Review of Materials Science*, 29 (1999) 211.
4. A. Erdemir, G.R. Fenske, A.R. KRAUSS, D.M. Gruen, T. McCauley, R.T. Csencsits, *Surface and Coatings Technology* 120 (1999) 565.