

마이크로웨이브 플라즈마에서 나노결정다이아몬드 입자의 박막 성장 기구

Coalescence of Nanocrystalline Diamond Crystallites into Thin Film in Microwave Plasma

정두영, 강찬형*

한국산업기술대학교 신소재공학과(E-mail: chkang@kpu.ac.kr)

초록: Ar/CH₄ 마이크로웨이브 플라즈마 하에서 나노결정다이아몬드 박막의 미세구조 형성 과정에 대하여 연구하였다. 실리콘 기판 위에 불균일 핵생성을 위해 만든 스크래치 자리에 생성된 나노결정 크기의 다이아몬드 입자는 시간의 경과에 따라 성장하고 이웃하고 있는 입자들 간에 접촉이 일어나 표면을 완전히 채우게 되면 다이아몬드 박막이 형성되고 지속적인 박막 두께의 성장이 일어나게 된다. 입자들의 높이(혹은 직경)는 증착시간의 제곱근에 비례하는 것으로 나타났다.

1. 서론

나노결정다이아몬드(nanocrystalline diamond: NCD) 박막에 대한 많은 연구에도 불구하고 NCD 박막의 미세구조 형성 과정에 대해서는 아직 완전하게 이해되고 있지 않다. 그 이유는 플라즈마 상태에서 존재하는 반응 종이 다양하고 반응이 복잡하기 때문으로 믿어지고 있다. 본 연구에서는 낮은 성장속도 영역에서 일련의 실험을 통하여 NCD 핵이 성장하여 마이크로미터 크기의 입자가 되고 이 입자들이 다시 성장(coalescence)하여 박막으로 변화하는 과정의 조직 변화를 관찰하여 NCD 박막의 성장 기구를 연구하였다.

2. 본론

불균일 핵생성 자리를 부여하기 위해 나노다이아몬드 분말을 분산시킨 에탄올 용액에 Si (100) 웨이퍼를 담근 후 초음파세척기 내에서 1시간 동안 전처리를 실시한 후, 웨이퍼 기판을 마이크로웨이브 플라즈마 CVD 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 측정하고 결과 1시간 이내에 400°C에 도달하고 그 이후에는 같은 온도를 유지하였다. 시간을 30분, 1, 2, 4, 16시간으로 변화시키며 증착을 실시하였다. 다음에 Mo holder 밑에 설치된 graphite heater에 전원을 연결하여 기판의 온도를 600°C로 예열시킨 후 증착시간을 30분, 1, 2, 4, 16시간으로 변화시켰다. 이렇게 준비된 각각의 시편에 XRD 분석을 실시함으로써 기판 위에 다이아몬드 결정이 증착됨을 확인하였고, 나노결정질 다이아몬드 입자를 FESEM으로 관찰하였다.

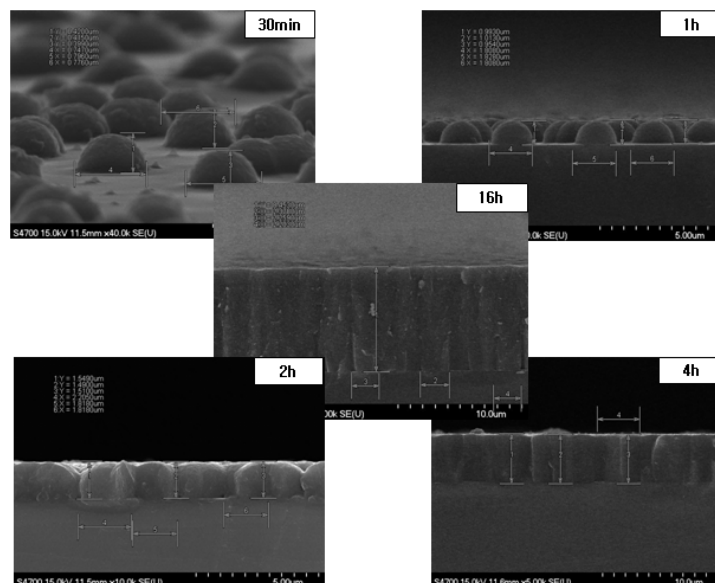


Fig. 1. FESEM images of the NCD films grown for different times at 400°C.

Fig. 1은 400℃에서 시간을 변화시켜 가며 NCD를 증착한 시편의 표면을 FESEM으로 관찰한 결과이다. 시간의 경과에 따라 입자의 크기가 성장하고 4시간 이후에는 입자들이 서로 붙어 완전한 박막을 형성함을 알 수 있다. 증착 시간의 증가에 따라 단위면적 당 입자들의 숫자는 감소하고, 기판 위에서 입자들이 차지하는 면적의 합은 증가하였다. Fig. 2는 400℃와 600℃에서 증착한 시편의 NCD 입자(혹은 박막)의 높이(두께)를 증착시간의 제곱근의 함수로서 나타낸 것이다. 이로써 입자의 높이(h)는 증착시간(t)과 $h^2=kt$ 의 관계를 갖는다고 볼 수 있다. 여기서 k는 일종의 반응(성장)속도 상수이다. 이러한 반응속도 식으로부터 성장하는 입자를 향해가는 어떤 활성 반응 종의 확산 단계가 전체 성장 과정을 지배하는 것으로 유추할 수 있으나 구체적인 성장 기구를 규명하기 위해서는 성장속도의 온도 의존성과 활성 종의 분석 등 추가적인 연구가 요구된다. 위의 실험결과로부터 다이아몬드 입자는 전형적인 불균일 핵생성과 성장 과정을 거친다는 것을 알 수 있다. 속도상수 k는 기판온도, 플라즈마 전력, 가스 압력, 성분 가스 분압 등에 따라 변하게 되는데, 이 값이 클수록 연속적인 박막이 더 짧은 시간에 형성된다. 그 이후에는 박막 두께의 증가가 일어나는데 이때의 성장 기구는 다른 kinetics를 보일 것으로 사료된다.

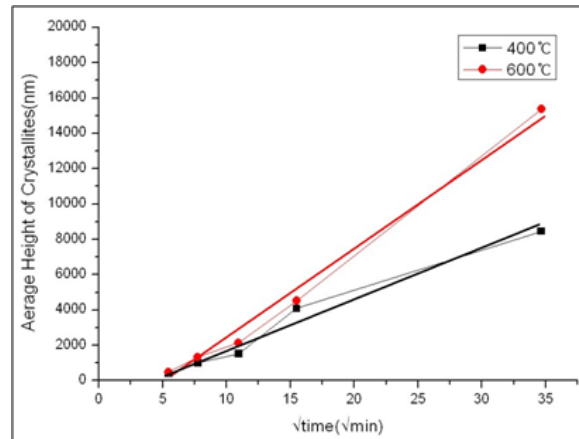


Fig. 2. Change of average height of NCD crystallites (or films) as a function of the square root of growth times.

3. 결론

Ar/CH₄ 마이크로웨이브 플라즈마 하에서 실리콘 기판 위에 형성되는 나노결정다이아몬드 박막은 다이아몬드 입자의 전형적인 불균일 핵생성과 성장 과정을 거쳐 형성된다는 것을 알 수 있었다. 입자의 높이(h)와 증착시간(t) 간에 $h^2=kt$ 의 관계를 얻었다. 성장 속도상수 k 값이 클수록 연속적인 박막이 형성되는 시간이 짧아지고 양질의 박막을 얻을 수 있음을 유추할 수 있다.

참고문헌

1. K.E. Spear, M. Frenklach, Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology, (Wiley, New York, 1994), pp. 243~306.
2. T.G. McCauley, D.M. Gruen, A.R. Krauss, Appl. Phys. Lett., 73 (1998) 1646.
3. D.M. Gruen, Annu. Rev. Mater. Sci., 29 (1999) 211.
4. W. Kulisch, C. Popov, S. Boycheva, M. Jelinek, P.N. Gibson, V. Vorlicek, Surf. & Coat. Tech., 200 (2006) 4731.