[논문] 열처리공학회지, 제23권 제6호(2010)
J. of the Korean Society for Heat Treatment, *Vol. 23, No. 6, (2010) pp. 344~349*

RF-Sputtering 법에 의한 SiC 나노와이어의 특성연구

정창구* · 김태규†
*부산대학교 나노융합기술학과
부산대학교 나노메카트로닉스공학과

A Characteristic study of SiC Nanowires by RF-Sputtering

Chang-Gu Jeong*, Tae-Gyu Kim†
**Dept. of nano Fusion Technology, Pusan National University 627-706, Korea*
Dept. of nanomechatronics Engineering, Pusan National University 627-706, Korea

Abstract Silicon carbide nanowires were grown by heat treatment of the films at 1200°C after amorphous SiC thin films were deposited on graphite substrate by radio frequency magnetron sputtering at 600°C. It was confirmed that SiC nanowires with the diameter of 20-60 nm and length of about 50nm were grown from Field Emission Scanning Election Microscope (FE-SEM) and Transmission Election Microscope (TEM) observation. The diameter of nanowires was increased as heat treatment time is increased. The nanowires were identified to β-SiC single crystalline from X-Ray Diffraction(XRD) analysis. It was observed from this study that deposition temperature of samples was critical to the crystallization of nanowires. On the other hand, the effect of deposition time was insignificant.

(Received October 15, 2010; Revised November 1, 2010; Accepted November 17, 2010)

Key words : *SiC nanowires, β-SiC, Heat treatment, Radio Frequency magnetron sputtering*

1. 서 론

산업의 발달과 함께 재료 특성의 향상에 대한 요구가 꾸준히 제기되고 있으며 이에 따라서 기존 재료보다 우수한 강도 및 기능적 특성 등을 갖는 신소재 개발에 많은 연구가 집중되고 있다. 재료 특성을 향상시키는 접근방법 중에 오래전부터 많은 관심의 대상이 되고 있는 것이 나노복합물을 이용한 재료 개발이다.

그 중 나노미터의 지름과 수 마이크로미터의 길이를 가지는 나노와이어는 크기효과 뿐 아니라 새로운 물리적, 화학적 성질을 가지면서도 면적밀도, 표면보호, 전자주입, 소자공정의 수월성으로 인해서 많은 연구가 진행되고 있으며 상향식 방식의 반도체 나노소자 구현에 있어 많은 각광을 받고 있다[1-3].

SiC 또한 많은 관심의 대상 중 하나로 비중이 낮고 열팽창 계수가 작으며 열전도도, 경도, 파괴강도, 열충격 저항성 등이 우수하여 구조재료, 반도체, 광학소재, 마모 관련 소재 등 다양한 분야에 응용이 가능하다. SiC 나노와이어는 기존에 합성되어 왔던 분말상과 박막상의 SiC 보다 더 뛰어난 특성을 가질 것으로 기대하여 여러 분야에서 유망 받는 재료로 급부상 하고 있다[4-5].

현재 많이 사용되는 방법 중 하나로 분말을 이용하여 제조되는 SiC는 소결온도가 높거나 소결온도를 낮추기 위해 첨가되는 소결조제로 인한 입계상 혹은 기공 및 불순물의 존재로 대형부품을 제조할 때는 기술적 및 경제적 제한을 받는다. 반면 CVD 혹은 PVD에 의한 공정은 일반적인 SiC의 소결온도보다 훨씬 낮은 1400~1600도의 온도범위에서 합성이 가능하며 고순도의 물리적, 기계적 특성 등이 우수한 SiC 나노와이어를 성장 시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 SiC 박막을 제조하는 한 방법으로 RF Sputtering 방법을 선택하였으며, 특정한 조건하에서 SiC 나노와이어가 생성됨을 확인하고 그 구조

†E-mail : tgkim@pusan.ac.kr

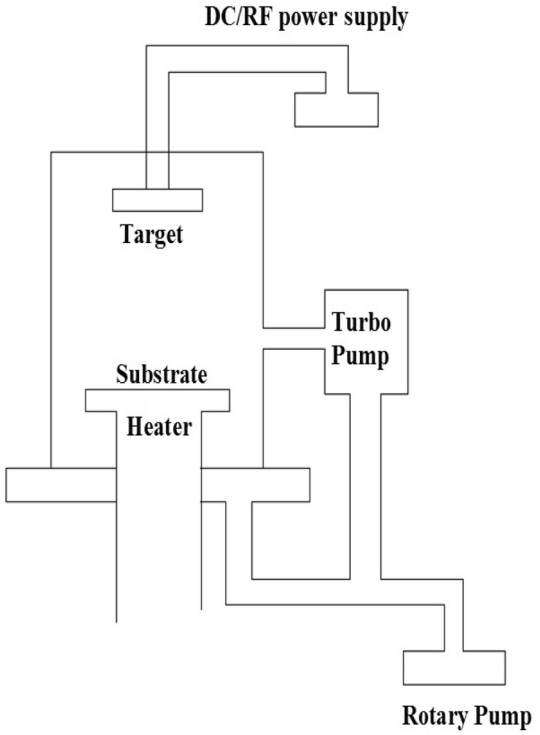


Fig. 1. Schematic diagram of RF sputtering system.

적, 기계적 특성을 확인하였다. 일반적인 Sputtering 장치는 상온에서부터 600°C 범위 내에서 합성하는 경우가 대부분이고, 고온합성 시에는 고온 발열장치와 냉각장치 등의 부가장치가 필요하고, 고온 분위기 하에서 합성조건이 까다롭고 장치가격이 상승하는 원인이 된다.

따라서 본 연구에서는 간단한 아이디어로서 600°C에서 Sputtering된 비정질상의 SiC 시편을 진공관상로에서 1200-1500°C 범위로 열처리하는 방법을 적용하여 비정질의 SiC를 결정화 또는 나노와이어 형태로 제작할 수 있는 방법을 연구 하였다.

2. 실험방법

Fig. 1은 본 연구에 사용된 RF Sputtering 장치의 개략도로서 RF의 주파수 13.56 MHz, 최대용량은 500 W이다. 챔버 내부의 진공은 로터리펌프와 터보펌프에 의해 10^{-6} Torr까지 진공압력을 유지할 수 있다. 또한 가스의 주입을 임의적으로 조절할 수 있는 PMFC (Programmable Mass Flow Controller) 장치로 구성되어 있다.

Table 1. Conditions of SiC wire growth on graphite plate

	Conditions
Power (W)	200
Pressure (mTorr)	3
Substrate temperature (°C)	600
Deposition time (hr)	3
Ar gas (sccm)	50
Heat treatment' (°C)	1200
Heat treatment time' (hr)	1, 2, 3

본 연구에서 사용된 기판은 30 mm × 30 mm인 흑연(Graphite Plate)를 사용하였으며, 타겟(Target)은 ϕ50.8 mm, 순도 99.9%인 SiC를 사용하였으며 반응가스로는 Ar을 사용하였다. 먼저, 흑연기판을 알코올, 증류수로 초음파 세척기를 이용하여 30분간 세정을 하였다. 실험조건은 로터리펌프와 터보펌프를 이용하여 3×10^{-6} Torr까지의 진공상태를 유지하였고, 증착 전에 Target에 형성되어있는 산화물 층을 제거하기 위해 Ar 분위기에서 30분간 전처리공정을 실시하였다. 증착중의 진공은 3 mTorr를 유지하였으며, 방전전압은 200 W, Ar gas의 유량은 50 sccm으로 고정하여 3시간 동안 증착을 하였다. 이때 기판의 온도는 600°C로 유지를 하였다. SiC 증착이 끝난 시편은 진공관상로(3-zone tube furnace, EM Tech co.)를 이용하여 Ar 분위기에서 1200°C, 1시간동안 Heating 처리를 하였다. 이때 성장된 SiC 나노와이어의 특성분석은 XRD(X-Ray Diffraction), FE-SEM(Field Emission Scanning Election Microscope) 및 TEM(Transmission Electron Microscope) 등으로 구조적, 기계적 특성을 확인하였다. Table 1은 SiC 나노와이어의 증착실험조건을 나타내었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 XRD 회절분석

Fig. 2는 SiC 증착 후 1200°C에서 1시간 동안 열처리를 하였을 때의 XRD결과이다. 전형적인 β-SiC의 XRD 값은 $2\theta = 35.6°$에서 (111), $2\theta = 41.4°$에서 (200) 그리고 $2\theta = 59.9°$에서 (220)이 형

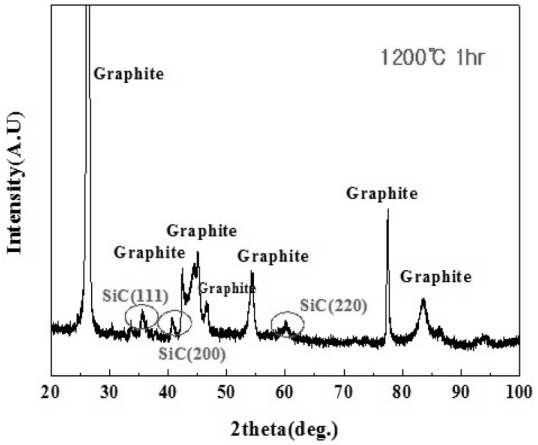


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of SiC film after heat treatment at 1200°C for 1 hr.

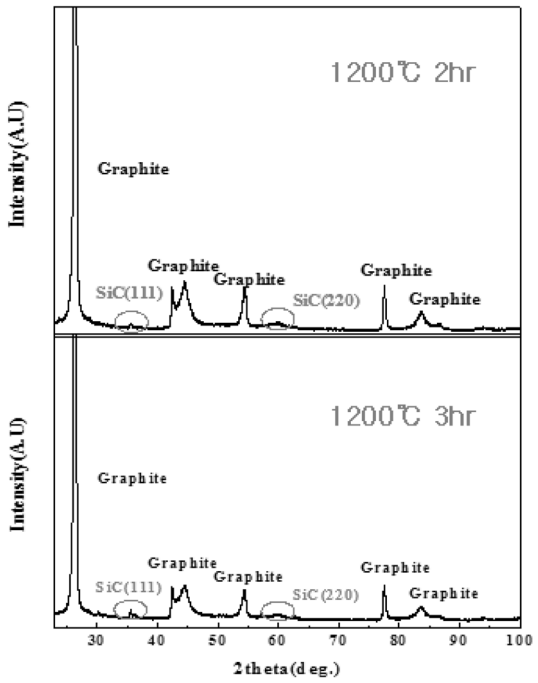


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of SiC filmm after heat treatment at 1200°C for 2 hr and 3 hr.

성되는 것으로 알려져 있다[6-9]. Fig. 2에서 나타나는 XRD 값 또한 $2\theta = 35^{o}$, 42^{o} 그리고 60^{o} 부근에서 피크가 형성되는 것으로 보아 β-SiC임을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 동일한 조건에서의 SiC 코팅 후 열처리 시간을 2시간, 3시간으로 변화를 주었을 때의 XRD

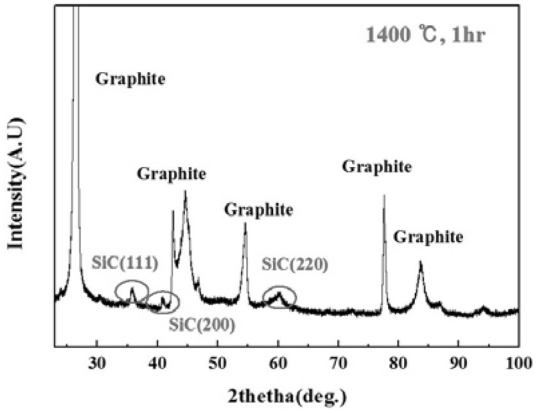


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of SiC film after heat treatment at 1400°C for 1 hr.

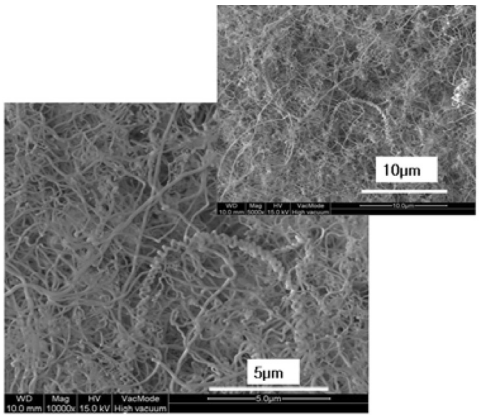
결과이다. Fig. 2의 1시간 열처리 했을 때와 비교해 보면 XRD의 패턴이 크게 바뀌지 않았고, 2θ의 위치도 거의 동일한 위치에 형성이 되었지만 41^{o} 부근의 (200)의 피크는 나타나지 않았다. 동일한 조건으로 SiC를 증착할 때 열처리 온도의 유지시간은 SiC 성장에 그다지 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

한편, 열처리 온도를 변화하여 SiC에 대한 XRD의 패턴을 분석해 보았다.

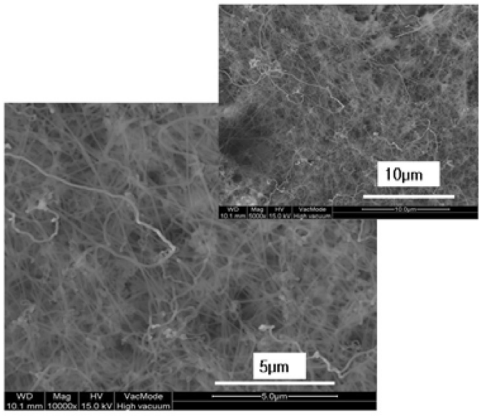
Fig. 4는 동일한 조건의 SiC를 1400°C에서 1시간 동안 열처리 하였을 때의 XRD의 결과이다. 1200°C에서 1시간동안 열처리 시험편의 XRD 결과와 거의 유사함을 알 수 있고, 전형적인 β-SiC임을 확인할 수 있었다.

3.2 FE-SEM 및 TEM 분석

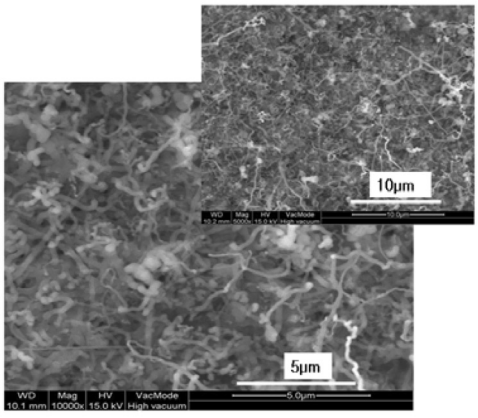
Fig. 5는 SiC 증착 후 열처리 온도에 따라 성장된 SiC 나노와이어에 대한 FE-SEM 형상을 나타내고 있다. 열처리 온도를 1200°C로 고정시키고 유지시간을 1시간, 2시간, 3시간으로 변화를 주었을 때 거의 같은 나노와이어 형태로 나타났다. Fig. 4(a), (b), (c)에서 나타난 SiC 나노와이어의 형태는 실이 헝클어진 모습과 같이 무질서한 형태였으며, 고배율로 관찰해보면, 방향성은 없지만 밀도가 아주 높은 나노와이어로 성장했음을 확인 할 수 있었다. 이때 나타난 SiC 와이어의 직경은 대략 20~60 nm이였으며, 열처리 시간이 길어짐에 따라 와이어의 직경도 조금씩 커지는 현상을 발견할 수 있었다.



(a) 1200℃ 1hr



(b) 1200℃ 2hr



(c) 1200℃ 3hr

Fig. 5. SEM micrographs of SiC (a) 1200°C, 1 hr (b) 1200°C, 2 hr (c) 1200°C, 3 hr.

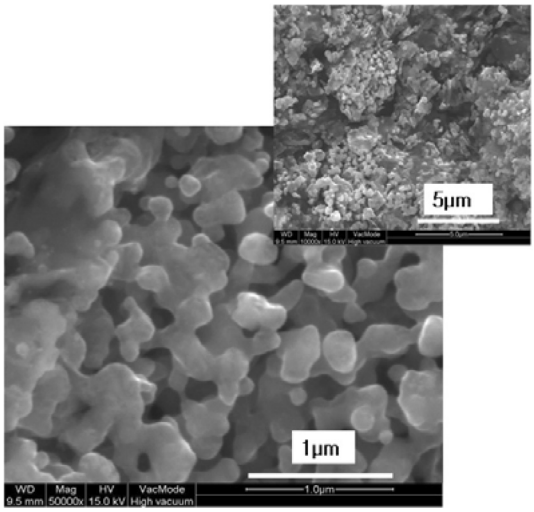
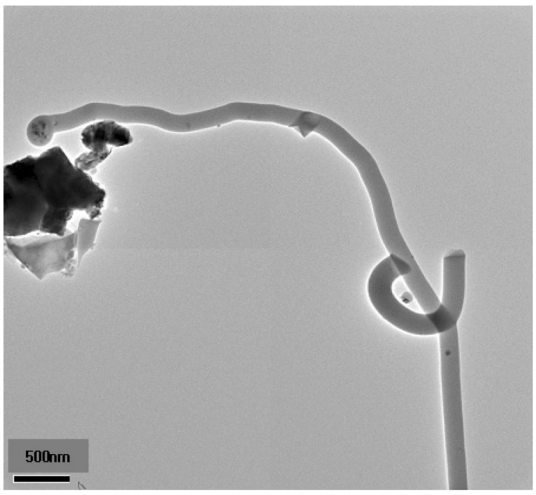


Fig. 6. SEM micrograph of SiC nanowire after heat treatment at 1400°C for 1 hr.

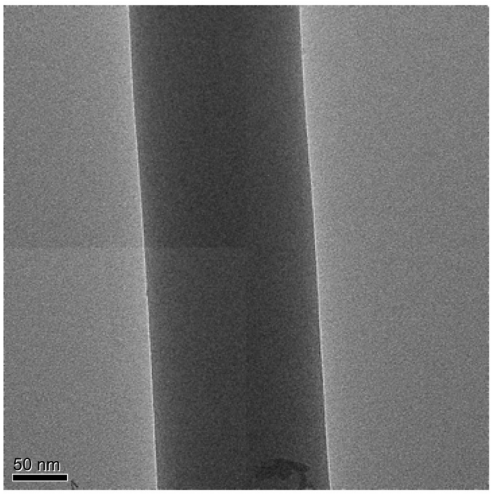
Fig. 6은 SiC 증착 후 1400°C로 1시간 동안 열처리를 하였을 때의 FE-SEM 형상이다. Fig. 5와 비교를 하였을 때 이 조건에서는 완전히 다른 형상으로 성장하였음을 알 수 있었다. Fig. 5와 같은 나노와이어 형상은 사라지고 나노미터 크기의 전형적인 SiC 결정으로 성장해 가는 구형 형태의 SiC가 됨을 알 수 있었다. 따라서 SiC 증착은 고온열처리 온도의 증가에 따라 SiC 나노와이어에서 SiC 결정으로 성장해감을 알 수 있었다.

Fig. 7에서는 정확한 SiC 나노와이어의 구조를 알기위해 TEM 분석을 실시하였다. SiC 증착 후 1200°C로 유지하고 1시간 동안 열처리 하였을 때의 TEM 형상으로 와이어의 직경은 대략 20~60 nm 크기임을 확인 할 수 있었다.

이러한 실험결과에서 알 수 있듯이 전형적인 SiC 결정성장은 합성온도에 매우 민감함을 알 수 있었고, SiC 성장과정에 특정한 온도 조건인 1200°C 부근에서 20~60 nm의 직경을 가지는 SiC 나노와이어가 성장됨을 알 수 있었다. 이상의 실험결과에서 다음과 같은 사실을 알 수 있었다. 첫째, SiC Sputtering 증착 후 고온열처리를 할 때와 열처리를 하지 않은 결과를 비교하면, SiC 나노와이어 및 SiC 결정을 형성하기 위해서는 고온열처리공정이 필수적임을 알 수 있었다. 둘째, SiC 박막합성 시 열처리 온도가 1200°C 부근에서는 SiC 나노와이어형태로 성장하고,



(a)



(b)

Fig. 7. TEM micrographs of SiC nanowire after heat treatment at 1200°C for 1 hr.

1400°C 이상의 열처리 온도에서는 수 나노미터 크기의 전형적인 SiC 결정이 성장이 진행됨을 알 수 있었다. 셋째, SiC에 대한 고온열처리 시 열처리 온도가 결정화를 이루는 중요한 역할을 하며 열처리 시간은 SiC 성장에 큰 영향이 없음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 RF-Sputtering법에 의한 SiC 박막 증착 및 고온열처리 공정으로 이루어진 2 단계 공정을 통하여 흑연기판위에 β-SiC 나노와이어를 성장시켰다.

이 때, 열처리 온도 및 유지시간을 변화시켜 그 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. XRD 회절분석으로 $2\theta = 35^{\circ}$에서 (111), $2\theta = 42^{\circ}$에서 (200) 그리고 $2\theta = 60^{\circ}$에서 (220) 구조로 나타났고, 전형적인 β-SiC임을 확인할 수 있었다.

2. 600°C에서 RF-Sputtering법에 의한 SiC 박막 증착 후 1200°C에서 열처리 한 시험편에 대한 FE-SEM의 분석결과, 밀도가 아주 높은 나노와이어로 성장하였음을 확인 할 수 있었고, 이때 나노와이어의 직경은 20~60 nm로 분석되었다.

3. SiC 증착 시 온도가 상승한 1400°C 부근에서는 SiC 나노와이어 형상이 사라지고 나노미터 크기인 구형 형상의 SiC 결정립으로 성장되는 미세구조를 관찰 할 수 있었다.

4. SiC 나노와이어의 결정성은 열처리 온도에 민감한 의존성이 있음을 알 수 있었고, 반면에 동일한 온도에서 열처리 시간은 결정성에 그다지 큰 영향을 미치지 않음을 확인할 수 있었다.

사 사

"이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음".

참고문헌

1. H. ElGazzar, E. Abdel-Rahman, H. G. Salem, F.Nassar : Preparation and characterizations of amorphous nanostructured SiC thin films by low energy pulsed laser deposition, Applied Surface Science **256** (2010) 2056-2060.
2. Siva Kotamraju, Bharat Krishnan, Galyna Melnychuk, Yaroslav Koshka : Low-temperature homoepitaxial growth of 4H-SiC with CH3Cl and SiCl4 precursors, Journal of Crystal Growth **312** (2010) 645-650.
3. Gong-Yi Li, Xiao-Dong Li, Hao Wang, Lin Liu : Ultra long SiC nanowires with fluctuating diameters synthesized in a polymer pyrolysis CVD route, Solid State Sciences **11** (2009) 2167-2172.
4. Feng-Lei Wang, Li-Ying Zhang, Ya-Fei Zhang : SiC Nanowires Synthesized by Rapidly Heating a Mixture of SiO and Arc-Discharge Plasma Pretreated

Carbon Black, Nanoscale Res Lett (2009) 4:153-156, DOI 10.1007/s11671-008-9216-3.
5. Li Yanga,, Xing Zhanga, Ru Huanga, Guoyan Zhanga, Chengshan Xueb : Formation of β-SiC nanowires by annealing SiC films in hydrogen atmosphere, Physica E **35** (2006) 146-150.
6. A. R. Beaber, L. J. Qi, J. Hafiz, P. H. McMurry, J. V. R. Heberlein, W. W. Gerberich, S. L. Girshick : Nanostructured SiC by chemical vapor deposition and nanoparticle impaction, Surface & Coatings Technology **202** (2007) 871-875.
7. RongJun Liu, ChangRui Zhang, XinGui Zhou, YingBin Cao : Structural analysis of chemical vapor deposited b-SiC coatings from CH3SiCl3-.H2 gas precursor, Journal of Crystal Growth **270** (2004) 124-127.
8. J. -H. Boo, S. -B. Lee, K. -S. Yu, M. M. Sung and Y. Kim : High vacuum chemical vapor deposition of cubic SiC thin films on Si001/ substrates using single source precursor, Surface and Coatings Technology **131** (2000)147-152.
9. B. -C. Kang, S. -B. Lee and J. -H. Boo : Growth of h-SiC nanowires on Si(100) substrates by MOCVD using nickel as a catalyst, Thin Solid Films **464-465** (2004) 215-219.