

가스 유량제어에 의한 나노다이아몬드 박막의 특성연구

김태규^{a*}, 김창훈^b

^a부산대학교 나노시스템공정공학과, ^b한국부품소재산업진흥원 기술개발본부

A Study on the Characteristics of Nanodiamond Films with the Gas Flow Control

Tae-Gyu Kim^{a*}, Chang-Hoon Kim^b

^aDept. of Nano System & Process Engineering, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea

^bKorea Materials & Components Industry Agency, Seoul 137-070, Korea

(Received August 10 2006 ; accepted August 27 2006)

Abstract

Nanodiamond films were deposited on Si substrate by introducing a time dependent on/off modulation of CH₄ and O₂ flows in a vertical-type microwave plasma enhanced chemical vapor deposition system. Surface morphology and diamond quality of the film were investigated as a function of the on/off modulation time interval. The diamond nucleation density on the substrate was enhanced under low temperature and low pressure condition. In addition, the diamond nucleation density was enhanced by increasing the on/off modulation time interval. Enhanced diamond quality was noticeable under the condition of a longer on/off modulation time interval. It was suggested that the nanodiamond nuclei formed the cluster formation.

Keywords: Nanodiamond, On/off modulation time, Nano particle, Cluster

1. 서 론

다이아몬드는 지구상에 현존하는 물질 중에 가장 경도가 높고, 내열성, 내화학성 및 내마모성이 우수하며, 상온에서 높은 열전도도와 전기저항성을 가지며, 낮은 유전율과 광학적으로 넓은 파장 영역의 투명성을 가지고 있다. 또한 도핑법으로 반도체를 만들 수 있기 때문에 기능성 재료로서도 많은 관심을 모으고 있다. 이와 같이 다이아몬드가 가지고 있는 우수한 성질 때문에 많은 연구가 수행되어 왔다. 1797년 Tennant에 의해서 다이아몬드가 탄소의 동소체라는 사실이 밝혀지면서 다이아몬드를 인공적으로 합성하기 위한 연구가 진행되었다¹⁾. 그 결과, 1954년에 미국의 Bundy가 고온고압(high temperature and high pressure, HTHP) 법에 의하여 인공적으로 다이아몬드를 합성하는데 성공하였다.

그러나 이러한 고온고압법을 이용하여 합성된 다이아몬드는 천연 다이아몬드보다 형상과 크기, 기계적 물성값이 아직은 뒤떨어지고 있다.

한편 저온기상합성법에 의한 다이아몬드 합성은 고온고압법과는 달리 결정질의 다이아몬드를 이종기판 위에 박막으로 성장시킬 수 있는 장점이 있다. 저온저압법에 의한 다이아몬드박막은 고경도의 기계적 특성으로 hard coating 분야가 연구의 중심이 되었으나 최근에는 우수한 열전도성, 내화학성, 가시광선에서 적외선에 이르는 넓은 광 투과성 및 음성 전하 친화도(negative electro affinity : NEA) 특성을 가지고 있어 반도체 재료로서 그 관심이 모아지고 있다²⁾.

합성다이아몬드는 입자(particle) 크기에 따라 나노 다이아몬드와 마이크로 다이아몬드로 구분할 수 있는데, 나노 다이아몬드는 입자의 크기가 수십 나노미터 이하의 매우 작은 입자로 이루어진 다이아몬드계의 탄소입자이다³⁾. 입자의 최외각은 탄소계

*Corresponding author. E-mail : tgkim@pusan.ac.kr

비정질(amorphous)로 둘러싸인 물질로서 입자들이 뭉쳐져서 하나의 집합체(cluster)를 형성시키는 것을 말하며 일반적으로 구형의 형태를 지니고 있다⁴⁾.

나노 다이아몬드는 마이크로 크기의 다이아몬드의 강도를 가지고 있으며, 마이크로 크기의 다이아몬드에 비하여 전기전도성과 열전도성이 우수하다. 또한 나노 다이아몬드의 특징 중 하나는 결정립계의 형상이다. 입계가 원자 크기의 2~4배 정도의 넓이를 가지고 있어 박막 전체 탄소 원자의 약 10%가 입계 내에 위치하여, π 결합을 하고 있어 전체 박막의 기계적, 전기적, 광학적 특성을 현저하게 바꾸는 것으로 파악되고 있다⁵⁾.

또한 같은 박막의 두께에서 AFM을 이용하여 표면거칠기를 관찰하였을 때 마이크로 다이아몬드에 비하여 나노다이아몬드의 표면거칠기가 현저히 작아지는 현상을 관찰할 수 있다. 이는 나노 다이아몬드를 내마모 용도로서 사용할 때에는 별도의 사전 연마가 필요없게 되는 것으로서 산업 경제성이 크게 향상될 것으로 기대되고 있다⁶⁾.

따라서, 본 연구에서는 수직형 마이크로파 화학 기상 증착장치로서 n-type Si 기판상에 나노다이아몬드를 합성하였다. 나노입자 다이아몬드 합성하기 위한방법으로 유량가스 즉, 수소, 메탄 및 산소가스의 주입 유량을 제어하고, 유량비에 따른 방전전력 및 진공압력을 변화시켜 다이아몬드 결정성, 표면형상 및 표면 거칠기 등을 분석하였다.

2. 실험방법

2.1 실험 장치

그림 1은 본 실험에 사용된 수직형 다이아몬드 합성장비로서 장치의 개략도를 나타낸 것이다.

표 1은 MPECVD의 장치구성을 나타내고 있다. 챔버내에 가스 공급장치로부터 H₂와 CH₄의 가스를

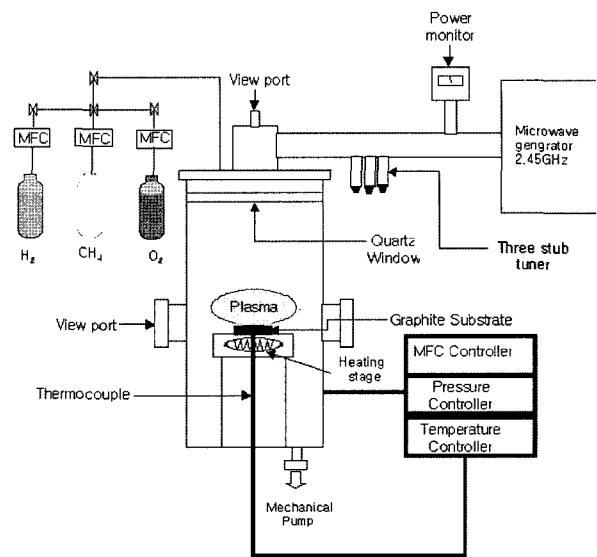


Fig. 1. Schematic diagram of Microwave plasma CVD system.

Table 1. Specifications of MPECVD system

Frequency (GHz)	2.45
Microwave power (KW)	2.5
Chamber size (mm)	Diameter: Φ 150
	Height : 330
Composition parts of system	In/Out gas line system
	Programmable mass flow control system(PMFC)
	Automatic temperature control system(ATC)

공급받아 마이크로웨이브 발생장치로부터 플라즈마를 발생시켜 Holder 위에 설치된 Substrate에 다이아몬드를 성장시키게 된다.

2.2 전처리 조건

n-type Si wafer를 가로 세로 10 mm×10 mm로 절단한 후 40~50 mesh의 입자상 다이아몬드를 증

Table 2. Gas flow process types

Sample Type	Gas Flow Process Type			Power (W)	Pressure (Torr)	Total Deposition Time
	H ₂ -CH ₄	H ₂ -CH ₄ -O ₂	CH ₄ -O ₂ On/Off Time			
I-1	normal	-	-	1400	40	60(min)
I-2				1000	30	
II-1	-	normal	-	1400	40	
II-2				1000	30	
III-1	-	-	30/30(sec)	1400	40	
III-2				1000	30	
IV-1	-	-	60/60(sec)	1400	40	
IV-2				1000	30	

류수와 함께 넣은 후 초음파 세척기를 이용하여 30 분간 연마를 한 후 다시 증류수로 30분, 아세톤으로 2차, 1차 각각 30분간 세정한 후 진공챔버내에 장착하고 표 2에서 나타낸 바와 같이 주어진 진공압력과 방전전력 및 가스 유량제어로 실험하였다. 본 실험에서는 다이아몬드의 입자크기 및 결정성 변화를 관찰하기 위하여 방전전력, 진공압력 및 유량가스의 주입방법 등의 조건을 변화시켜 나노다이아몬드를 생성시켰다^{7,8)}.

표 2에서 나타낸 바와 같이 본 실험에서는 다이아몬드 합성시의 방전전력 1400 W, 진공압력 40 torr 인 경우와 1000 W, 30 torr인 2가지 조건에서 가스 유량비율은 $CH_4/H_2=4\%$, $O_2/CH_4=50\%$ 로 총 합성 시간은 60분으로 고정하여 각각 가스유량제어 방법에 따른 실험을 실시하였다. H_2-CH_4 와 $H_2-CH_4-O_2$ 합성가스를 일정시간, 일정유량을 주입한 경우(normal process), 즉 표 2의 I-1, 2와 II-1, 2인 조건과 O_2/CH_4 합성가스를 시간변화에 따라 주기적 변화로 주입한 경우(on/off time modulation process) 즉, 표 2의 III-1, 2 및 IV-1, 2의 조건으로 구분하여 실험을 실시하였다. 또한 시간변화에 따른 합성가스의 on/off 주입시간을 30 sec/30 sec 및 60 sec/60 sec로 변화시켜 실험하였다. 다이아몬드 결정의 형상과 입자의 크기 및 표면거칠기는 전자주사현미경(FESEM)과 원자력간 현미경(AFM)으로 측정하였으며, 다이아몬드의 결정성은 Micro Raman과 XRD를 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 수소에 대한 메탄비율(CH_4/H_2)을 4%로 고정시키고, 마이크로웨이브 방전전력, 진공압력, 합성시간을 각각 1400 W, 40 torr, 60 min로 하였으며 다이아몬드결정의 변화를 주기위하여 O_2 를 첨가하였다. O_2 가스의 일정유량 지속적인 주입과 CH_4-O_2 의 시간변화에 따라 주기적 변화로 주입한 경우의 각 시험편의 표면을 관찰한 SEM과 AFM 결과이다.

그림 2(a)에서 나타낸 TypeI-1의 경우, H_2-CH_4 의 합성가스를 일정유량 지속적으로 주입하여 다이아몬드 박막을 합성시킨 결과로 입자의 크기가 대략 300~600 nm로 측정되었다.

이를 60,000배로 확대한 결과 약 4~24 nm의 Particle들이 존재하는 것으로 나타났다. 이는 곧 나노다이아몬드의 입자들이 서로의 결합으로 인하여 하나의 Cluster 형태를 이루고 있으며, 이 Cluster 자체들은 또 하나의 결정으로 성장하는 것으로 파악된다. 그림 2(b)에서 나타낸 TypeII-1의 경우는

$H_2-CH_4-O_2$ 가스를 일정유량 지속적으로 주입하여 얻어진 결과이다. 이때 Cluster의 크기는 약 200~450 nm 정도로 나타났으며, Cluster 내부의 나노 다이아몬드의 입자크기는 10~20 nm로 (a)에 비해 비교적 균일한 직경을 보이며 명확히 Cluster 형태를 이루고 있다. 그림 2(c), (d)에서 나타낸 TypeIII-1 및 IV-1의 경우는 총 60분간의 합성 시간동안 CH_4-O_2 를 시간변화에 따라 주입하였을 때의 결과로서 (c)는 on/off 주입시간을 30 sec/30 sec로 조절하여 합성한 결과이고, (d)는 주입시간을 60 sec/60 sec로 합성한 결과이다. (c)는 마이크로 다이아몬드(MCD)와 나노 다이아몬드(NCD)가 혼재되어 있는 것을 보이고 있으며, 나노 다이아몬드의 경우 10~30 nm의 입자크기를 가지고 있으며, Cluster의 경우 500 nm의 입자크기를 가지고 있다. (d)의 결과도 (c)와 같이 마이크로 다이아몬드와 나노 다이아몬드가 혼재되어 있는 것으로 파악되고 있으며, 이때 나노 다이아몬드의 입자크기는 약 8~26 nm, Cluster의 입자크기는 대략 100~500 nm로 비교적 입자의 크기가 다양한 것을 볼 수 있었다. 이 결과에서 합성가스를 일정하게 주입하는 것보다 CH_4-O_2 를 시간변화에 따라 주기적인 변화로 주입하였을 때가 핵생성 밀도가 좋아지는 것을 볼 수 있다.

그림 3은 그림 2와 마찬가지로 가스유량을 고정시키고, 이때의 마이크로웨이브 방전전력, 진공압력, 합성시간을 각각 1000 W, 30 torr, 60 min로 합성하였다.

(a)는 그림 2의 (a)와 유사하나 나노 다이아몬드의 입자 크기가 10~30 nm이고 이때의 Cluster 크기는 약 500 nm 이상으로 나타났다. 표면형상은 일반적인 구형형태의 Cluster 형상이 아니고 약간 평활한 상태를 나타내는 것으로 보아 Si 기판 전 면적에 걸쳐 나노다이아몬드와 비정형 탄소가 생성된 것으로 파악되고 있다. (b)는 $H_2-CH_4-O_2$ 합성가스를 일정유량 지속적으로 주입하여 얻은 결과로서 Cluster의 크기는 170~470 nm로 나타났으며, Cluster 내부의 나노 다이아몬드의 입자크기는 15~20 nm이다. (a)에 비해 Cluster의 grain 윤곽이 명확하게 나타나고 있다. 이는 O_2 가스의 지속적인 주입으로 인하여 결합력이 가장 약한 최외각의 비정질 탄소들을 에칭 시키는 O 또는 OH의 부산물로 인하여 Cluster의 grain 윤곽이 선명해 지는 것으로 파악되고 있다. (c), (d)는 그림 2와 같은 방법으로 실험한 결과로서 (c)는 마이크로 다이아몬드(MCD)와 나노 다이아몬드(NCD)가 혼재되어 있는 것을 보이고 있으며, 나노 다이아몬드의 경우 4~30 nm의 입자크기이고, Cluster의 경우 약 300 nm의 입자크기로 측정

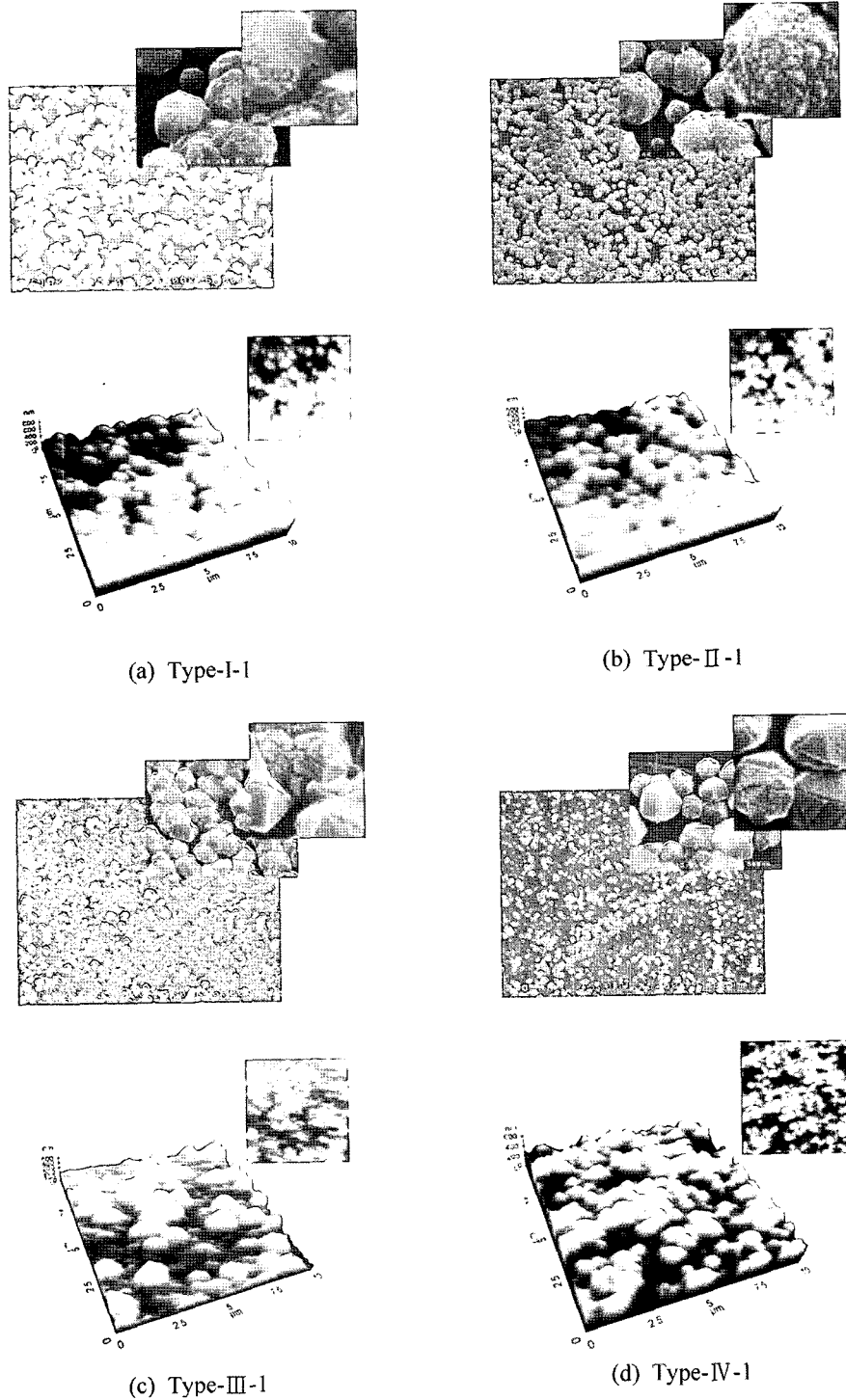


Fig. 2. SEM($\times 5000$, $\times 15000$, $\times 60000$) and AFM morphologies of diamond films deposited at 1400 W, 40 torr.

되었다. 이를 그림 2의 (c)와 비교하면 입자의 크기가 그림 2의 (c)보다 나노 다이아몬드의 경우 약 6 nm가 작아졌고, Cluster의 경우 약 200 nm 이상 작아졌음을 보이고 있다. (d)의 결과도 (c)와 마찬가지로 마이크로 다이아몬드와 나노 다이아몬드가 혼재되어 있는 것으로 파악되고 있으며, 이 때 나노 다이아몬드의 입자크기는 약 8~16 nm, Cluster의 입자크기는 100~360 nm 정도로 비교적 입자의 크

기가 다양하게 나타남을 알 수 있었다. 또한, 그림 2의 (d) 결과와 같이 (c)에 비해 핵생성 밀도가 다소 낮아진 것으로 파악되고 있다.

마이크로웨이브 방전전력 1400 W, 진공압력이 40 torr로 다이아몬드를 합성할 때 진공챔버 내부의 온도는 약 780°C이고 1000 W, 30 torr일 때는 640°C로 측정되었다. 이때의 입자크기와 핵생성 밀도를 살펴보면 1000 W의 30 torr인 경우에서 입자크기는

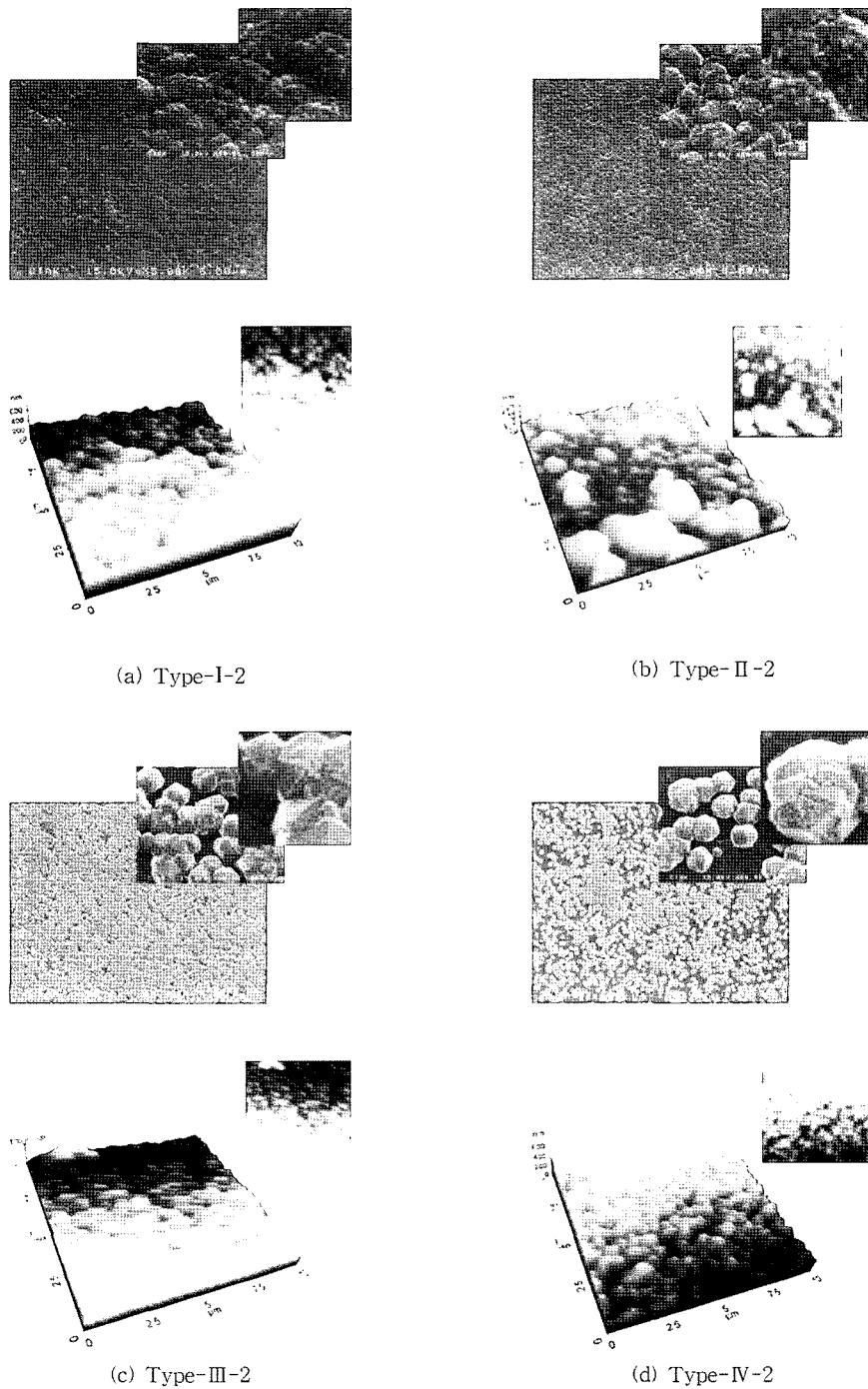


Fig. 3. SEM ($\times 5000$, $\times 15000$, $\times 60000$) and AFM morphologies of diamond films deposited at 1000 W, 30 Torr.

다소 줄어들었고, 핵생성 밀도는 비교적 우수한 것으로 파악되고 있다. 이는 나노 다이아몬드를 생성시키기 위해서는 온도와 압력을 최대한 줄이는 것이 생성에 유리할 것으로 판단된다. 나노 다이아몬드는 나노 Particle들이 서로 결합하고 그 결합의 최외각의 표면은 비정질 탄소로 덮여 하나의 Cluster를 형성시키는 것이 일반적인 예이다⁹⁾. 하지만 그림 2, 그림 3의 (c)와 (d)의 경우는 마이크로 다이아몬드와 나노 다이아몬드가 혼재되어 있는 것처럼

보이고 있는데, 이는 시간변화에 따른 주기적 변화에 따른 $\text{CH}_4\text{-O}_2$ 의 주입으로 생성된 다량의 O 또는 OH 래디컬들이 Cluster 최외각의 표면에 존재하는 비정질 탄소(amorphous carbon)들을 에칭시키기 때문에 남아 있는 나노 다이아몬드 입자끼리 서로 결합하여 마이크로 크기의 Cluster를 형성한 것으로 파악된다. 이때 나노 다이아몬드의 최외각 부분은 (날카로운 부분) 높은 에너지 밀도로 인하여 Sigh의 결정성장 이론에 의하여 하나의 방향성을 띤

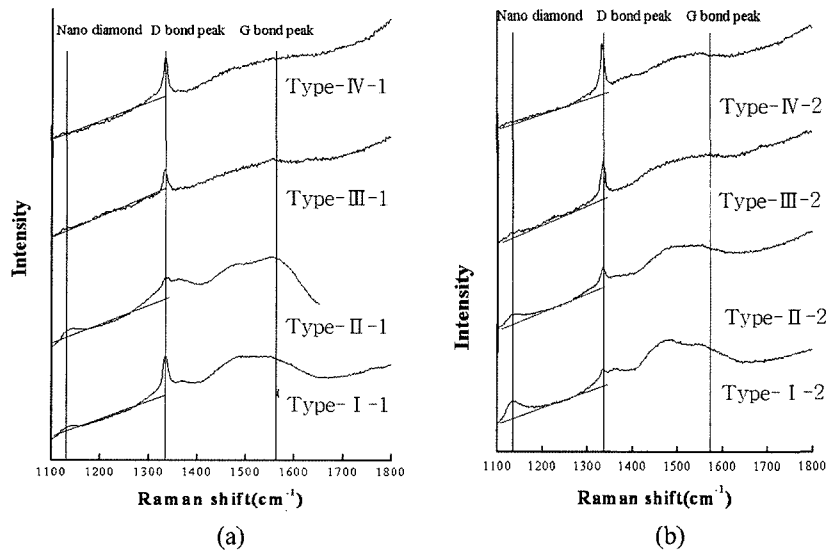


Fig. 4. Raman spectra of as-deposited diamond films for (a) Fig. 2 and (b) Fig. 3.

Cluster가 생성되는 것으로 파악되고 있다.

그림 4는 그림 2와 3에 대한 Raman 분광분석결과를 나타낸 것이다. 그림 4의 (a), (b)에서 두 결과가 공통적으로 1140 cm⁻¹ 부근과 1332 cm⁻¹, 1450~1620 cm⁻¹에서 3가지 peak 명확하게 나타났다. 일반적인 Raman 결과를 살펴보면 Particle의 직경이 <0.1 μm이면 1140 cm⁻¹ 부근에서 나타난다고 보고되었다. (a)와 (b)의 경우 수십 나노의 결정을 가진 다이아몬드가 amorphous carbon과 같이 존재하기 때문에 이 3가지 피크가 나타나는 것으로 파악되고 있다. (a)와 (b)에서는 1140 cm⁻¹ 부근에서 Intensity가 매우 작고 Raman shift의 범위가 넓지만 약간의 peak가 있는 것으로 보아 이 역시 나노다이아몬드가 존재하는 것으로 파악되고 있다.

일반적으로 Intensity가 낮고 범위가 넓을수록 Particle의 직경은 작아진다고 볼 수 있다. 따라서 Raman 측정 결과 (a)와 (b)에 존재하는 나노 다이아몬드의 입자 크기는 매우 작은 것으로 판단되며, 이를 SEM의 사진과 비교한 결과 무수히 작은 나노 다이아몬드가 존재하고 있다는 사실을 확인할 수 있었다.

그림 5는 그림 2, 그림 3의 AFM 측정에서 얻어진 Morphology 형상에서 표면거칠기(roughness)를 측정한 결과이다. 입자의 크기가 클수록 표면조도가 크고, 입자가 작을수록 표면조도 값도 비례적으로 작아짐을 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 마이크로파 화학기상 증착법에 의한 나노 다이아몬드를 합성하였다. 합성가스인 수소, 메탄 및 산소가스의 주입유량 제어방법에 따른 나노 다이아몬드의 결정성과 표면형상 등을 분석하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 진공압력과 합성온도가 낮은 상태에서 다이아몬드 결정의 크기가 작아지며, 핵생성 밀도도 우수하여 나노 다이아몬드의 합성조건에 유리한 것으로 확인되었다. 또한 합성가스의 주입유량 제어방법을 적용하므로써 적용하지 않은 기존의 방법보다 핵생성밀도 및 다이아몬드의 품질이 우수함을 확인하였다.

2. 마이크로웨이브 방전전력을 1400 W, 진공압력 40 torr, CH₄/H₂ 가스비율이 4% 이하일 때 마이크로 다이아몬드의 생성이 쉽고 결정성과 방향성이 우수한 것으로 알려져 있으나, 본 연구에서는 이 조건

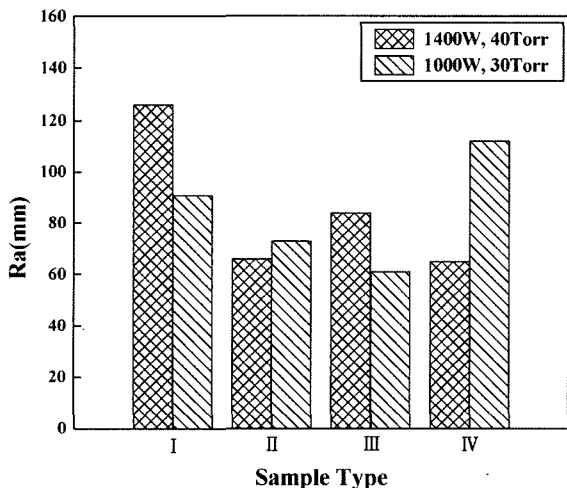


Fig. 5. Surface roughness of as-deposited diamond films for Fig. 2 and Fig. 3.

에서 생성되는 다이아몬드가 실질적으로는 무수히 많은 나노 다이아몬드가 결합되어진 하나의 Cluster 형태로 나타남을 확인하였다.

3. $\text{CH}_4\text{-O}_2$ 가스의 주입 유량을 제어방법을 이용하면 Cluster 최외각의 표면에 존재하는 비정질 탄소들을 에칭시켜 나노 다이아몬드 입자끼리 서로 결합하여 마이크로 크기의 Cluster를 형성하는 것으로 파악된다.

후 기

본 논문은 부산대학교 연구비에 의해서 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. Moore, A. R. Lang, J. Crystal Growth, 26 (1974) 133.
2. R. C. Devries, Ann. Rev. Mat. Sci., 17 (1987) 161.
3. S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, N. Setaka, Jap. J. Appl. Phys., 21 (1982) 183.
4. E. A. Konorova, S. F. Kozlov, Soviet Phy.-Semiconductors, 4(10) (1981) 1600.
5. M. Frenklach, NATO ASI. Series, 266, Plenum, New York, (1991) 499.
6. Y. Hirose, Y. Terasawa, Jap. J. Appl., 25 (1986) 519.
7. T. G. Kim, J. of the Electrochemical Society, 147(10) (2000) 3935.
8. T. G. Kim, S. H. Kim, Thin Solid Films, 425 (2003) 282.
9. T. Kawato, K. Kondo, Jap. J. Appl. Phys., 26 (1987) 1429.