

나노급 다이아몬드 파우더에 ALD로 제조된 ZnO 박막 연구

박종성* · 송오성

서울시립대학교 신소재공학과, 서울 130-743

(2008년 8월 25일 받음, 2008년 10월 5일 수정, 2008년 10월 16일 확정)

나노급 다이아몬드는 최근 폭발법이나 증착법에 의한 신공정으로 100 nm 이하의 분말형태의 제조가 가능하다. 나노급 다이아몬드의 소결을 이용하면 이상적인 연마기기의 제작이 가능하다. 이러한 나노급 다이아몬드의 소결 공정에서 생기는 비이상적인 나노결정의 결정립성장과 다이아몬드 결합장애를 방지하기 위해서 나노급 무기물을 균일하게 코팅하는 공정개발이 필요하다. 본 연구에서는 나노급 다이아몬드의 소결 특성을 향상시키기 위해서 ALD(atomic layer deposition)을 이용하여 진공에서 20~30 nm 두께의 ZnO 박막을 코팅해 보았다. 나노급 다이아몬드 분말 전면에 경제적으로 ZnO ALD를 위해서 기존의 기계적 진동효과 또는 전용 fluidized bed reactor를 대체하여 새로이 20 mm 석영튜브 안에 다이아몬드 분말을 넣고 다공성 유리필터로 막은 후 펄스와 퍼지 공정의 압력에 의한 다이아몬드의 부유를 이용한 변형된 fluidized bed 공정을 채용하였다. 다공성 유리필터로 양쪽이 막힌 석영튜브 안에 전구체 DEZn (diethylzinc : C₄H₁₀Zn)와 반응기체 H₂O를 사용하여 ZnO 박막을 캐니스터 온도 10°C에서 원자층증착하였다. 공정 순서 및 반응물질 주입 시간은 DEZn pulse-0.1초, DEZn purge-20초, H₂O pulse-0.1초, H₂O purge-40초와 같이 설정하였으며, 이 네 단계를 1 cycle로 정의하여 100 cycle 반복 실시하였다. 다이아몬드 분말과 ZnO 박막이 증착된 다이아몬드 분말의 미세구조를 확인하기 위하여 투과전자현미경 (transmission electron microscope)을 이용하였다. TEM 측정결과, ALD 증착 전 나노급 다이아몬드 분말의 직경이 약 70~120 nm이었고 사면체, 육면체 등의 다양한 형태를 보임을 확인하였다. ZnO 박막이 ALD코팅된 다이아몬드 분말의 직경은 약 90~150 nm이었고, 다이아몬드 분말과 ZnO의 명암차이에 의해 약 20~30 nm 두께의 균일한 ZnO 박막이 다각형 형태의 다이아몬드 파우더 표면에 성공적으로 증착되었음을 확인하였다.

주제어 : 원자층증착법, ZnO, 박막, fluidized bed, 다이아몬드 파우더

I. 서 론

다이아몬드의 모스경도(Mohs hardness)는 10으로 지상에 존재하는 물질 중 가장 커 보석, 절삭공구 및 연마제에 많이 사용되어 왔다. 이런 다이아몬드의 비중은 3.52이며 면심입방격자(fcc)배열에서 각 원자로부터 a/4+b/4+c/4인 위치에 별도의 원자가 더 있는 격자구조를 갖는다. 다이아몬드는 흑연과 같은 탄소의 결정이지만 다이아몬드 결정은 흑연보다 높은 에너지 상태에 있다. 열전도도는 22W/cm·K이며 금속 중 열전도도가 가장 큰 구리보다 크며 이런 성질을 이용하여 온도감지기의 응용이 가능하다. 열팽창 특성이 적어 급격한 온도변화에 영향을 적게 받아 큰 온도변화에 대응 가능한 정밀한 장치에 응용된다. 특히 다이아몬드는 5.5 eV의 큰 에너지 밴드 갭(energy band gap)을 가지고

있어 반도체 물질로의 활용이 가능하여 넓은 반도체 산업의 적용이 가능하다. 이러한 우수한 특성들로 인해 최근 센서, 다이오드(diode), FED(field emission display), FET(field effect transistor), SOD(silicon on diamond)기판 등 여러 분야에 응용되고 있다. [1]

최근 다이아몬드의 장점을 이용해 여러 분야에서 연구가 진행 중이다. 특히 나노급 분말 다이아몬드를 제조하여 다이아몬드의 장점뿐만 아니라 높은 인성(toughness), 강도를 향상시키는 연구의 진행은 나노급 재료, 기술 분야에 큰 도움이 되고 있다.[2-6] 그러나 나노 분말의 다이아몬드의 큰 장점에도 불구하고 다이아몬드 소결(sintering)시 비이상적인 나노결정의 그레인성장(grain growth) 때문에 우수한 다이아몬드 소결체를 만들어 내기 어렵다. 나노결정 표면에 많은 양의 산소의 함유로 다이아몬드 결합

* [전자우편] jjongaya1982@uos.ac.kr

(diamond-to-diamond bonding)의 생성에 장애가 된다. [7-8] Y.H Wang에 의하면 나노분말 다이아몬드 소결문제의 해결방법으로 다이아몬드 표면 코팅처리가 효과적이라고 보고하였다.[9]

기존의 코팅처리를 위한 증착방법에는 화학적기상증착법(CVD), 물리적기상증착법(PVD) 및 원자층증착법(ALD)이 사용되고 있다. 다이아몬드 특성상 고온 고압에서 변형이 미세하여 분말의 표면코팅 시 CVD와 PVD 모두 적용이 가능하다. 그러나 두 증착법은 박막의 두께 조절이 용이하지 않고 나노급 다이아몬드 분말의 균일한 박막 증착에 어려움이 크며 증착 시 균일한 증착 수율을 얻기 힘들다. 원자층증착법의 경우 다양한 기판에 박막증착이 가능하고 무엇보다 원자단위의 정확한 두께를 조절할 수 있다는 큰 장점을 가지고 있다.[10-14, 20-21] Y.H Wang와 Alan W. Weimer의 연구보고에 따르면 원자층증착법을 이용하여 다이아몬드에 성공적으로 초미세 나노급 박막을 증착시켰다. 특히 Alan W. Weimer는 원자층증착법을 이용한 fluidized bed reactor를 사용하여 알루미늄(Al_2O_3) 박막을 성공적으로 증착하여 원자층증착법의 신뢰성을 향상시켰다.[15-16] 원자층증착법을 이용한 fluidized bed reactor 방법은 기계적인 진동을 이용하여 다이아몬드 분말의 응집(agglomeration)을 방지하여 균일한 분말 코팅이 가능하다.[17-19] 즉 소결을 위한 나노급 다이아몬드 분말의 표면코팅을 위한 증착법으로 원자층증착법이 가장 적합하다.

본 연구는 나노급 다이아몬드 분말의 소결성 향상을 위해 원자층증착법을 이용하여 20~30 nm 두께의 균일한 진크옥사이드(ZnO) 박막을 증착하였다. 나노급 다이아몬드 분말 표면의 박막증착을 위해 원자층증착법의 fluidized bed reactor 방법을 변형하여 이용하였다. 캐니스터 용기의 양쪽 구멍을 다공성 유리 필터로 막아 파우더의 캐니스터 외부 유출을 방지하였고, 퍼스(purse)와 퍼지(purge)의 압력을 이용하여 추가적인 기계적인 진동효과를 대신하였다. 변형된 fluidized bed reactor 방법을 이용하여 경제적이고 신뢰적인 나노급 다이아몬드 분말 표면에 ZnO 박막을 증착하고 증착층의 미세구조를 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 확인하였다.

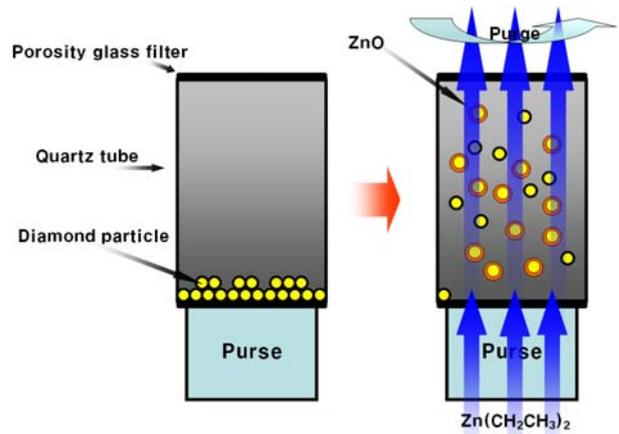


Fig. 1. ALD를 이용한 다이아몬드 파우더 표면에 ZnO박막 증착 과정

II. 실험방법

나노급 ZnO 박막은 직경 80~100 nm 사이즈의 다이아몬드 파우더 표면에 ALD(atomic layer deposition)를 이용하여 증착하였다. Fig. 1에 나노사이즈의 다이아몬드 파우더 표면에 ALD를 이용하여 ZnO 박막을 증착하는 과정을 나타내었다. ZnO 박막 증착을 위한 전구체로는 DEZn (diethylzinc : $C_4H_{10}Zn$)을 사용하였고, 반응기체는 H_2O 를 사용하였다. 파우더 표면에 ZnO를 증착하기 위한 보조 기체로는 직경 9.5 mm, 길이 20 mm의 석영튜브를 사용하였고, 다공성 유리 필터로 석영튜브 양쪽 구멍을 막아 전구체와 반응기체의 pulse와 purge시 파우더가 유기관 외부로 유출되지 않고 전구체와 반응기체의 흐름이 원활하도록 하였다. DEZn의 기화를 위한 캐니스터 (canister) 용기의 온도 및 H_2O 의 캐니스터의 용기의 온도는 $10^\circ C$ 를 유지하였다. 흡착 후 남은 전구체의 제거는 고순도의 아르곤 (Ar) 가스를 이용하여 퍼지 (purge)하였다. 증착 시 초기 반응로의 압력은 5×10^{-1} torr, DEZn pulse 시 압력은 600 torr, H_2O pulse 시 압력은 700 torr를 유지하였다.

ALD법을 이용한 나노 다이아몬드의 ZnO 박막 형성과정은 Fig. 2에 나타내었는데, 한 층의 박막을 성장시키기 위한 공정 순서 및 반응물질 주입 시간은 DEZn pulse-0.1초, DEZn purge-20초, H_2O pulse-0.1초, H_2O purge-40초와 같이 설정하였으며, 이 네 단계를 1 cycle로 정의하여 100 cycle 반복 실시하였다. Ar을 이용한 퍼지 시간을 길게 한 것은 반응 후 남은 잔여 DEZn 전구체를 완벽히 제거

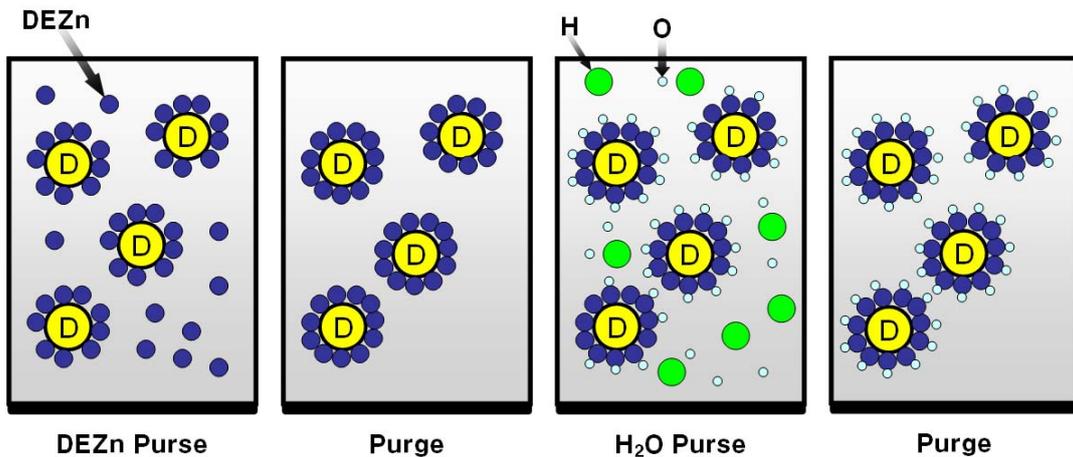


Fig. 2. ALD법을 이용한 나노다이아몬드의 ZnO 박막 형성과정

하여 추후에 주입되는 H₂O와 반응하여 박막의 순도를 저하시키는 것을 방지하기 위해서이다. 전구체와 반응물질의 주입을 위한 이송가스도 Ar을 사용하였고, 주입율은 DEZn, H₂O 순으로 각각 5 sccm, 10 sccm으로 설정하였다.

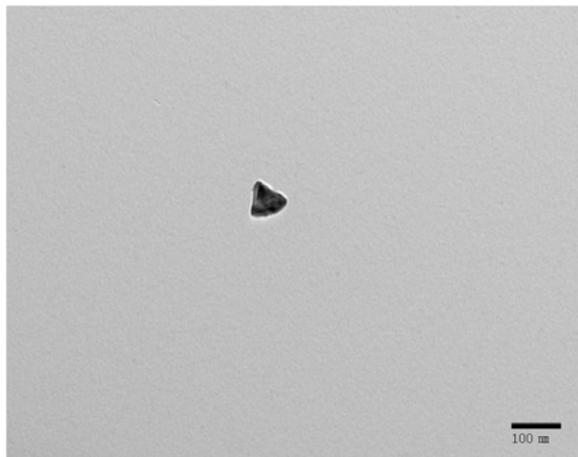
ZnO가 증착된 다이아몬드 파우더의 미세구조를 확인하기 위하여 Hitachi사의 H-7600 투과전자현미경(transmission electron microscope)을 이용하였다. 다이아몬드 파우더의 미세구조 관찰을 위한 시편준비는 일반적인 파우더용 TEM 구리 그리드를 이용하였다.

ZnO 박막이 증착된 다이아몬드 파우더의 미세구조 관찰을 위해서 유리관 속에 알코올과 함께 다이아몬드 분말을 1g 정도 넣은 후 초음파(ultrasonic) 이용하여 1시간 동안 분산시켰다. 분산된 다이아몬드 분말과 알코올이 혼합된

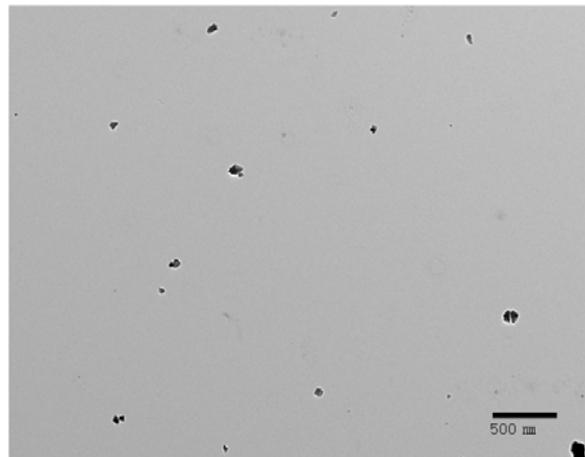
용액을 스포이드를 이용하여 카본(carbon)이 코팅된 TEM 용 구리 그리드에 미량을 떨어뜨린 후 오븐을 이용하여 60°C에서 1시간동안 건조시켜 TEM 관찰용 시편준비를 완료하였다. 건조시킨 TEM용 구리 그리드 시편을 투과전자현미경을 이용하여 다이아몬드 분말의 미세구조를 확인하였다. 비교를 위해 ZnO 박막 증착전의 다이아몬드 분말도 동일한 방법으로 TEM 미세구조를 확인하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 3에는 ZnO 박막을 증착시키기 전의 다이아몬드 파우더 입자 표면의 TEM 이미지를 나타내었다. Fig. 3(a)의



(a)



(b)

Fig. 3. 다이아몬드 입자의 20000배, 5000배 TEM 이미지

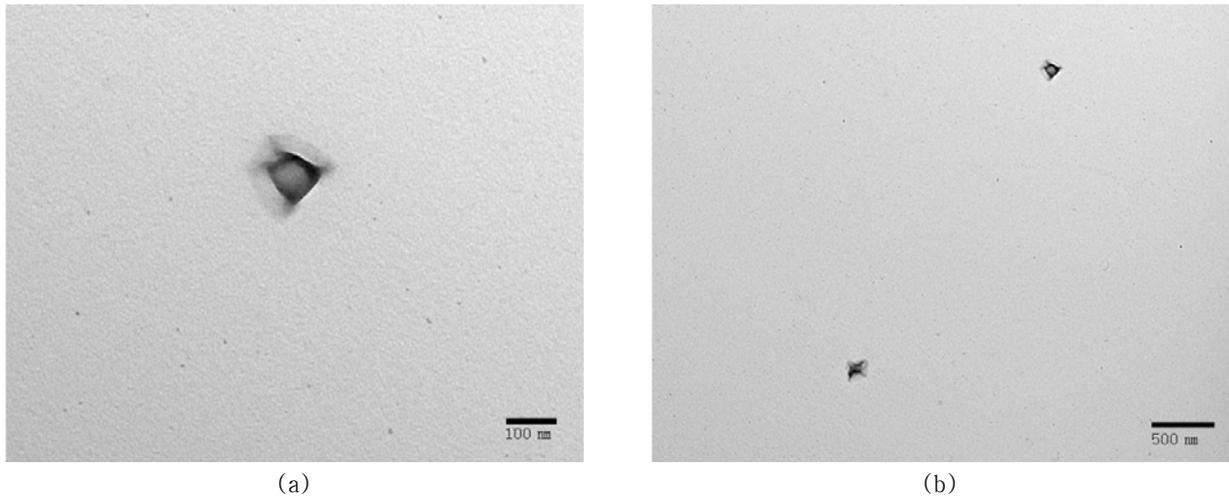


Fig. 4. ALD로 ZnO 박막이 증착된 다이아몬드 입자의 20000배, 5000배 TEM 이미지

경우는 다이아몬드 입자 한 개의 20000배 확대 이미지로 직경 약 85 nm의 사면체 형태를 보였고, 한 변의 길이가 약 85 nm임을 확인하였다

Fig. 3(b)의 경우는 다이아몬드 입자들의 5000배 이미지로 직경 약 70~120 nm의 다이아몬드 입자들이 고르게 분산되었음을 확인하였다. 다이아몬드 입자들의 고른 분산은 TEM 시편 제작 시 초음파에 의한 것으로 판단되며, 분산된 다이아몬드 입자들은 사면체, 육면체 등의 다양한 형태의 구조를 보였다.

Fig. 4에는 다이아몬드 파우더 입자에 전구체 DEZn과 반응기체 H₂O를 사용하여 ALD로 ZnO 박막을 증착시킨 TEM 이미지를 나타내었다. Fig. 4(a)의 경우 ZnO를 증착한 다이아몬드 입자의 20000배 확대 이미지로 직경 약 150 nm의 육면체 형태를 보였다. 다이아몬드 입자와 ZnO 박막은 명암차이에 의해 구분할 수 있으며, 어두운 부분의 다이아몬드 입자 직경은 약 120 nm로 Fig. 4의 (b)와 비슷한 직경의 육면체 형태임을 확인하였다. 또한 밝은 부분의 직경이 약 30 nm의 ZnO 박막이 다이아몬드 입자 표면에 균일하게 증착되었음을 확인하였다.

Fig. 4(b)의 경우는 ZnO 박막이 증착된 다이아몬드 입자들의 5000배 확대 이미지로 직경 약 90~150 nm의 다양한 형태의 ZnO 다이아몬드 입자들이 고르게 분산되었음을 확인하였다. Fig. 4의 (a)결과와 같이 다이아몬드 입자와 ZnO 박막의 명암차이에 의해 다각형 형태의 다이아몬드 입자 표면에 약 20~30 nm 두께의 균일한 ZnO 박막이 증착되었음을 확인하였다.

IV. 결 론

변형된 fluidized bed 공정을 이용한 ALD로 전구체 DEZn과 반응기체 H₂O를 사용하여 균일한 20~30 nm 두께의 ZnO 박막을 다이아몬드 입자 표면에 성공적으로 증착하였다.

TEM 관찰결과, ALD 증착 전 나노급 다이아몬드 분말의 직경이 약 70~120 nm이었고, 사면체, 육면체 등의 다양한 형태를 보임을 확인하였다. ZnO 박막이 ALD코팅된 다이아몬드 분말의 직경은 약 90~150 nm이었고, 다이아몬드 입자와 ZnO 박막의 명암차이에 의해 약 20~30 nm 두께의 균일한 ZnO 박막이 다각형 형태의 다이아몬드 입자 표면에 성공적으로 증착되었음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2008년 교육과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업인 '나노소재기술개발사업단'의 지원(과제번호: 08K1501-01720)으로 수행 되었습니다.

참고문헌

[1] R. C. Devries, *Ann. Mat. Science*, **17**, 161 (1987).

- [2] R. H. Wentorf, R. C. Devries, F. P. Bundy, *Science* **208**, 873 (1980).
- [3] P. L. Tso, Y. G. Liu, *Int. J. Mach. Tools Manuf.* **42**, 331 (2002).
- [4] Q. S. Bai, Y. X. Yao, P. Bex, G. Zhang, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **22**, 111 (2004).
- [5] T. J. Shin, J. O. Oh, K. H. Oh, D. N. Lee, *Diamond Relat. Mater.* **12**, 488 (2004).
- [6] G. A. Voronin, T. W. Zerda, J. Qian, Y. Zhao, D. He, S. N. Dub, *Diamond relat. Mater.* **12**, 1477 (2003).
- [7] O. K. Semchinova, J. Graul, H. Neff, G. Holzhüter, E. P. Smirnov and V. Y. Davydov, *Diamond Relat. Mater.* **8**, 2140 (1999).
- [8] O. Semchinova, D. Uffmann, H. Neff and E. P. Smirnov, *J. Eur. Ceram. Soc.* **16**, 753 (1996).
- [9] J. B. Zang, J. Lu, X. H. Qi and Y. H. Wang, *Diamond and Relat. Mater.* **15**, 1434 (2006).
- [10] M. Leskelä and M. Ritala, *Thin Solid Films* **409**, 138 (2002).
- [11] J. R. Wank, S. M. George and A. W. Weimer, *Powder Technol.* **142**, 59 (2004).
- [12] J. W. Elam, C. E. Nelson, R. K. Grubbs and S. M. George, *Surf. Sci.* **479**, 121 (2001).
- [13] J. D. Ferguson, A. W. Weimer and S. M. George, *Appl. Surf. Sci.* 162 - 163, 280 (2000).
- [14] Y. Suda, N. Hosoda and K. Miki, *Appl. Surf. Sci.* **216**, 424 (2003).
- [15] J. B. Zang, J. Lu, X. H. Qi and Y. H. Wang, *Diamond and Relat. Mater.* **15**, 1434 (2006).
- [16] X. Liang, G. D. Zhan, D. M. King, J. A. McCormick, J. Zhang, S. M. George, A. W. Weimer, *Diamond and Relat. Mater.* **17**, 185 (2008).
- [17] L. F. Hakim, J. L. Portman, M. D. Casper and A. W. Weimer, *Powder Technology* **160**, 149 (2005).
- [18] J. R. Wank, S. M. George and A. W. Weimer, *Powder Technology* **121**, 195 (2001).
- [19] C. B. Xu and J. Zhu, *Powder Technology* **161**, 135 (2006).
- [20] H. S. Kim, *J. Kor. Vacuum Society*, **16**, 205-209 (2007).
- [21] D. H. Lee, S. J. Noh, *J. Kor. Vacuum Society*, **16**, 110-115 (2007).

Microstructure of ZnO Thin Film on Nano-Scale Diamond Powder Using ALD

S. J. Park* and S. O. Song

Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743

(Received August 25, 2008, Revised October 5, 2008, Accepted October 16, 2008)

Recently a nano-scale diamond is possible to manufacture forms of powder(below 100 nm) by new processing of explosion or deposition method. Using a sintering of nano-scale diamond is possible to manufacture of grinding tools. We have need of a processing development of coated uniformly inorganic to prevent an abnormal grain growth of nano-crystal and bonding obstacle caused by sintering process. This paper, in order to improve the sintering property of nano-scale diamond, we coated ZnO thin films(thickness: 20~30 nm) in a vacuum by ALD(atomic layer deposition) Economically, in order to deposit ZnO all over the surface of nano-scale diamond powder, we used a new modified fluidized bed processing replaced mechanical vibration effect or fluidized bed reactor which utilized diamond floating owing to pressure of pulse(or purge) processing after inserted diamond powders in quartz tube(L: 20 mm) then closed quartz tube by porosity glass filter. We deposited ZnO thin films by ALD in closed both sides of quartz tube by porosity glass filter by ALD(precursor: DEZn(C₄H₁₀Zn), reaction gas: H₂O) at 10°C(in canister). Processing procedure and injection time of reaction materials set up DEZn pulse-0.1 sec, DEZn purge-20 sec, H₂O pulse-0.1 sec, H₂O purge-40 sec and we put in operation repetitive 100 cycles(1 cycle is 4 steps) We confirmed microstructure of diamond powder and diamond powder doped ZnO thin film by TEM(transmission electron microscope) Through TEM analysis, we confirmed that diamond powder diameter was some 70~120 nm and shape was tetragonal, hexagonal, etc before ALD. We confirmed that diameter of diamond powders doped ZnO thin film was some 70~120 nm and uniform ZnO(thickness: 20~30 nm) thin film was successfully deposited on diamond powder surface according to brightness difference between diamond powder and ZnO.

Keywords : Atomic layer deposition, ZnO, Thin film, Fluidized bed, Diamond powder

* [E-mail] jjongaya1982@uos.ac.kr