

상압에서 열분해법을 이용한 실리콘 입자 제조

우대광[†] · 남경탁^{**} · 김영길^{**} · 김광수^{*} · 강운호^{***} · 김태성^{****}

Formation of Silicon Particles Using SiH₄ pyrolysis at atmospheric pressure

Daekwang Woo, Kyungtag Nam, Younggil Kim, Kwangsu Kim, Yunho Kang and Taesung Kim

Key Words : Pyrolysis(열분해), Particle formation(입자 제조), SMPS(입경별 수농도 측정기)

Abstract

The particle formation using pyrolysis has many advantages over other particle manufacturing techniques. The particles by pyrolysis have relatively uniform size and chemical composition. Also, we can easily produce high purity particles. Thus, we studied the formation of silicon particles by pyrolysis of 50% SiH₄ gas diluted in Ar gas. A pyrolysis furnace was used for the thermal decomposition of SiH₄ gas at 800°C and atmospheric pressure. The aerosol flow from furnace is separated into two ways. The one is to the Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) for particle size distribution measurement and the other is to the particle deposition system. The produced silicon particles are deposited on the wafer in the deposition chamber. SEM measurement was used to compare the particle size distribution results from the SMPS. Depending on the experimental conditions, particles of high concentration in the 30~80 nm size range were generated.

1. 서론

새로운 전자소자 혹은 나노구조를 갖는 재료를 제조하기 위해 뛰어난 전기, 광학적인 성질을 갖는 실리콘 나노입자의 제조와 특성파악에 관심이 증대되고 있다. 이에 기상합성법과 습식 화학적 방법을 이용하는 다양한 실리콘 나노입자 제조법들이 개발되고 있다. 기상합성법은 대표적으로 PECVD, 레이저 용발, 분무 열분해와 같은 방법들이 포함되어 있으며, 습식 화학적 방법에는 침전법, 졸-겔법 등이 많이 사용되고 있다⁽¹⁾.

이 중 열분해법은 상대적으로 일정한 크기

분포와 높은 순도의 입자를 만들 수 있다. 따라서 나노 플로팅 게이트 메모리 (NFGM)과 같은 차세대 소자의 재료 제조공정으로 적합하다⁽²⁾. 이외에도 열분해법은 2 차전지 전극 등 다양한 분야에 응용할 수 있다.

본 연구에서는 상압에서 SiH₄ 가스를 열분해시켜 실리콘 나노입자를 합성하였다. 생성된 입자들을 SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)를 이용하여 입경분포 및 수농도를 측정하였다. 동시에 deposition chamber에서 입자를 웨이퍼에 증착하여 입자들을 SEM 으로 촬영하였으며 그 결과를 SMPS 측정 결과와 비교하였다.

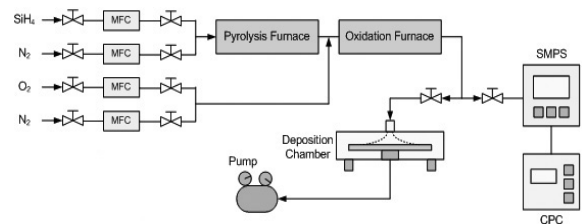


Fig. 1 Schematic of the experimental Set-up.

^{†,*} 성균관대학교 나노과학기술학부 대학원

^{**} 성균관대학교 기계공학부 대학원

^{***} 삼성종합기술원

^{****} 성균관대학교 기계공학부 & 나노과학기술원

E-mail : tkim@skku.edu

TEL : (031)290-7466 FAX : (031)299-5889

2. 실험 장치 및 방법

2.1 실험장치

Figure 1 에 본 연구에 사용한 실험 장치의 개략도를 나타내었다. 두 개의 반응기 (열분해, 산화 반응기)에는 각각 3 개의 히터를 통해 열을 가해준다. 열분해 반응기에서는 SiH_4 가 분해되어 SiH_m 의 입자가 형성되고, 산화 반응기에서는 형성된 나노입자 표면에 SiO_2 의 산화층을 형성한다. 산화층은 나노입자를 소자에 적용시킬 때, 절연층 (insulating layer) 역할을 하게 된다. 그러나 본 논문에서는 입자의 제조와 그 크기, 농도에 초점을 맞추었으며 입자에 산화층을 형성시키지 않았다.

제조된 입자의 입경 분포 및 수농도를 측정하고 수집하기 위해 SMPS 와 deposition chamber 를 장착하였다. SMPS 는 단분산 입자 분극 및 입경 분포 측정에 효과적인 미분형 전기 이동도 분석기 (Differential Mobility Analyzer)와 수농도를 측정할 수 있는 응축 입자 계수기로 구성되어 있어 입자의 크기분포와 농도 측정에 널리 사용되는 장비이다. 본 연구에서는 TSI 3080 모델을 사용하였다. 제조된 입자는 SMPS 로 측정하면서 동시에 deposition chamber 를 이용하여 실리콘 웨이퍼 조각에 포집하였다.

2.2 실험 방법

전구체로는 Ar 에 50% 희석된 SiH_4 를 사용하였으며, N_2 를 동시에 열분해 반응기에 공급하였다. SiH_4 는 0.2~0.05 sccm 의 범위로, N_2 는 500 sccm 으로 고정하여 열분해 반응기에 공급하였다. 본 연구에서는 입자의 제조에 중점을 두었기 때문에 산화반응기에 O_2 를 넣지 않고 반응이 일어나지 않는 N_2 만 1000~3000 sccm 의 범위로 공급하여 전체 반응기 내에서 유량이 입자의 크기 및 수농도에 미치는 영향을 알아보았다.

각 case 별 실험 조건은 Table 1 에 나타내었다. 모든 실험은 상압에서 이루어 졌으며, 열분해 반응기 3 개의 히터에는 각각 950℃ 씩 가열해주었으며, 산화 반응기에는 각각 850, 800, 750℃ 가열하였다. 열분해 반응기내 입자의 체류 시간은 500 sccm 의 N_2 를 공급하였을 때 53 초이며, 산화반응기내 3000 sccm 을 공급하면 전체 입자의 체류시간은 약 60 초였다. 한번의 제조 실험이 끝난 후 남아있는 입자들과 잔여 가스를 제거하기 위해 고순도 N_2 를 1 시간씩 공급해 주었다. SMPS 측정은 반응기 내 유량이 공급되는 순간부터 5 분마다 측정을 하여 1 시간 동안 측정하였다. SMPS 는 입자

Table 1 Experimental conditions.

	열분해 반응기			산화 반응기	
	온도 (°C)	N_2 (sccm)	SiH_4 (sccm)	온도 (°C)	N_2 (sccm)
A	950	500	0.2	850/800/750	3000
B	950	500	0.2	850/800/750	1500
C	950	500	0.1	850/800/750	1500
D	950	500	0.05	850/800/750	1500
E	950	500	0.1	850/800/750	1000

의 전기적 이동도 (electrical mobility)를 이용하여 입자의 크기를 측정하는 장비로 0~10 kV 의 전압을 순차적으로 인가하기 때문에 실시간 측정이 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 1 번의 측정에 약 3 분의 시간이 소요되었다. 또한 제조된 입자의 형상을 확인하고 SMPS 의 결과와 비교하기 위하여 deposition chamber 에서 1cm * 1cm 의 실리콘 웨이퍼 조각에 1 시간 동안 입자를 증착시켜 SEM (JEOL JEM 2100F)을 이용하였다.

3. 실험결과

3.1 SMPS 측정 결과

Figure 2 에 열분해시간에 따른 입자들의 직경 분포와 수농도의 변화를 나타낸 것이다. X 축은 열분해시간 (minute), Y 축은 입자 직경 (nm), 등고선은 dN/dlogDp 로 나타낸 입자의 수농도 (#/cc)를 의미한다. A, B, C, D, E 샘플 대부분 25~30 분 사이에 급격한 수농도의 변화가 있었다. 이론적 계산에 따르면⁽³⁾, 본 연구에서 SMPS 측정을 위해 사용한 샘플링 튜브에서 10 nm 이하의 입자는 약 50% 이하의 낮은 샘플링 효율을 나타내어 측정 전에 확산 (diffusion)과 샘플링 튜브로 증착되어 손실이 발생되어 10 nm 이하의 입자는 측정되지 않은 것으로 판단된다. 또한 입자의 수농도에서 25~30 분 사이에 급격한 변화가 발생하였는데, 이는 초기에 반응기 내부의 입자 수 농도가 충분히 높지 않아 샘플링 튜브 및 확산에 의한 손실, DMA 자체 효율 등 측정 장비에 의한 제약으로 인해 측정되지 않은 것으로 판단된다. 또 다른 가능성으로 반응기 내부의 입자가 실제 측정하기 곤란한 10 nm 의 크기로 제조되었으나, 이후 수농도가 높아지면서 충돌 (collision) 등에 의한 합체 (coalescence)가 발생한 것으로도 볼 수 있다.

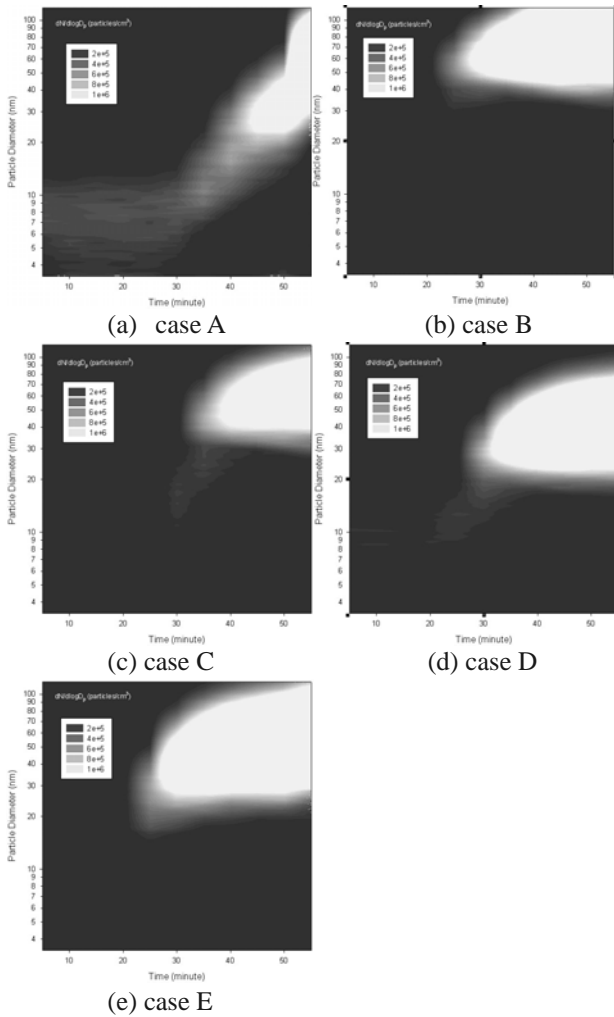


Fig. 2 The change of size distribution & concentration according to time (x axis).

3.2 SMPS 결과 비교

Table 2 와 Figure 3 에 열분해가 시작되고 55 분 후의 각 case 별 입경 분포 및 수농도와 통계적 수치를 제시하였다. 먼저 A 와 B 그리고 C 와 E 를 비교하면, Table 2 와 Figure 3 에서 알 수 있듯이 A 와 C 가 상대적으로 더 작은 평균 직경을 가지는 것을 알 수 있다. 즉, 산화 반응기에 공급되는 N_2 의 유량이 많을수록 입자의 평균 직경은 작아진다. 이는 유량이 많기 때문에 열분해 반응기에서 제조된 입자가 유동을 따라 빠른 속도로 산화 반응기를 지나면서 잔여 가스 등에 의한 추가 표면 성장, 또는 충돌 등에 의한 응집 (coagulation)이 적게 일어나기 때문이다. 그러나 C 와 E 의 경우에서 보듯이 유량의 차이가 수 백 sccm 인 경우, 평균 직경의 차이가 크게 없어 입자 크기 조절에 중요한 요소는 아니다.

그러나 B, C, D 를 비교해 보았을 때, SiH_4 의 유

량이 감소할수록 입자의 크기가 눈에 띄게 감소하고 수농도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 SiH_4 가 많을수록 생성되는 입자 핵 (nuclei)이 많아 표면 반응에 의한 성장보다는 충돌에 의한 합체가 더 많이 발생한다는 것을 의미한다. 그러나 SiH_4 의 유량 차이가 작으므로 미세한 조정만을 통해서 입자의 크기와 수농도를 조절할 수 있으며, 이는 SiH_4 의 유량이 입자의 크기 및 수농도 조절에 매우 중요한 요소임을 이야기한다.

3.3 SMPS 측정 결과와 SEM 이미지의 비교

Figure 4 에 case E 의 SEM 이미지를 나타내었다. SEM 이미지에서는 대략 40~100 nm 정도의 입자들이 잘 나타나 있다. 그러나 열분해를 통한 입자의 성장보다는 충돌에 의한 합체가 많이 일어나 있음을 알 수 있다. Case E 의 SMPS 로 측정한 평균 직경은 SEM 이미지에서의 직경과 대체로 일치함을 알 수 있다.

Table 2 Statistical data from each case.

	Result of experiment		
	Mean Diameter (nm)	GSD	Total Concentration (#/cc)
A	63.5	1.98	2.00e6
B	78.3	1.34	1.72e6
C	64.0	1.36	1.54e6
D	42.9	1.44	1.91e6
E	61.7	1.42	2.05e6

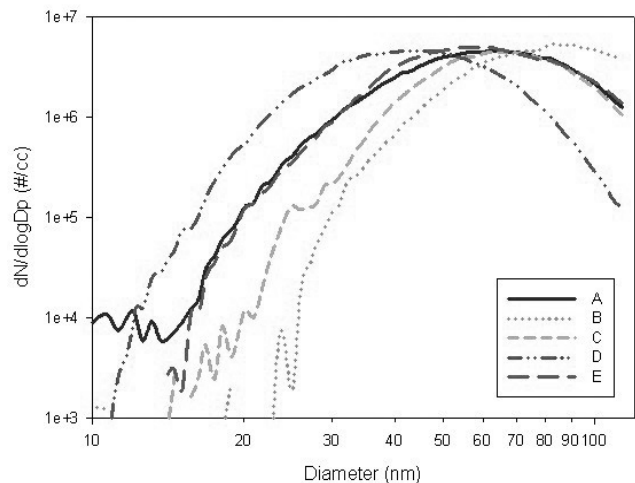


Fig. 3 The comparison of size distributions.

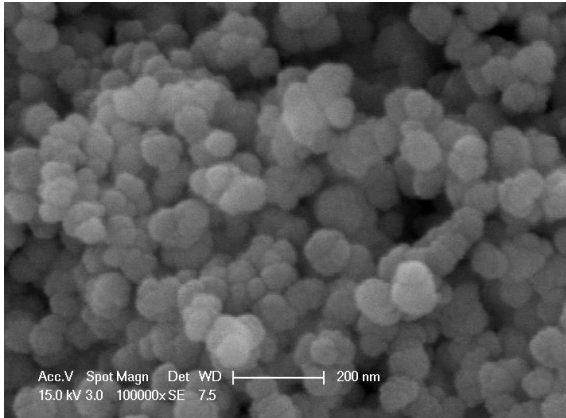


Fig. 4 The SEM image of Si nanoparticles (case E).

- (3) Hinds, W.C., 1999, *Aerosol Technology*, WILEY-INTERSCIENCE, New York, pp. 216-217

4. 결 론

본 연구에서는 상압에서의 열분해법을 이용하여 실리콘 나노입자를 제조하였다. SiH_4 가스와 N_2 의 유량을 조절하여 생성된 입자의 직경의 변화와 영향에 대해 알아보았다. SiH_4 가스의 유량이 증가할수록 입자의 직경이 증가하는 경향을 알아낼 수 있었으며, N_2 가스의 증가로 인한 입자의 체류시간 감소로 입자의 성장을 비교적 작게 할 수 있었다. 그러나 열분해를 통한 입자의 제조에 영향을 끼치는 요소를 정확히 규명하기 위해서 작동 압력, 온도 등에 대한 영향과 반응기 내부에서 발생하는 지배적인 현상에 대한 이론적 규명도 필요하다.

후 기

본 연구에 도움을 주신 삼성종합기술원 강윤희 박사님께 감사드립니다.

참고문헌

- (1) Min, S. H. and Kang, S. K., 2002, *Nanoparticle synthesis and self-assembly*, KISTI, Daejeon, pp. 9~11.
- (2) Ostraat, M. L., De Blauwe, J. W., Green, M. L., Bell, L. D., Atwater, H. A. and Flagan, R. C., 2001, "Ultraclean Two-Stage Aerosol Reactor ofr Production of Oxide-Passivated Silicon Nanoparticles for Novel Memory Devices," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 148, No. 5, pp. G265~G270.