

펄스 플라즈마에 의한 나노입자 제조 시 하전이 입자의 포집에 미치는 영향

김광수[†] · 김태성^{*}

Effect of Charging on Particle Collection during Synthesis of Nanoparticles by Pulse Plasma

Kwang-Su Kim and Tae-Sung Kim

Key Words : Pulse plasma(펄스 플라즈마), Nanoparticle(나노입자), Charging(하전)

Abstract

Silicon nanoparticles are widely studied as a material with great potential for wide applications. For application to present industry, it should be easy to control the characteristics of nanoparticle including the size and structure. In this paper, we investigated the formation of Si nanoparticle using pulse plasma technology. Plasma technology is already quite common in device industry and the size of nanoparticle can be easily controlled according to plasma pulse duration. An inductively-coupled plasma chamber with RF power (13.56 MHz) was used with DC-biased grid (-200~+200 V) installed above the substrate. In order to measure the shape and size of nanoparticle, TEM was used. It was found that the size of nanoparticles can be controlled well with the plasma pulse duration and the collection efficiency is increased with the use of either negative or positive DC-bias.

1. 서 론

나노입자는 일반적으로 1 ~ 100 nm 의 크기를 갖는 입자로, 벌크 물질과 달리 높은 표면적 대 부피 비와 독특한 전자적, 광학적 성질 등으로 인해 다양한 응용 분야를 가진다. 특히 단전자소자 (single electron transistor)⁽¹⁾, 나노 플로팅 게이트 메모리 (nano floating gate memory)^(2,3) 등 차세대 소자 개발에 기반 재료로 주목 받고 있다. 이 외에도 실리콘 나노입자의 경우, 입자 크기에 따라 광학적, 전자적 성질이 달라지기 때문에 이를 이용한 LED⁽⁴⁾와 양자점 레이저⁽⁵⁾, 화학 센서⁽⁶⁾ 등에 대한 연구가 이루어지고 있다.

나노입자를 소자 등 다양한 분야에 적용하고, 실제 산업 현장에서 사용하기 위해서는 크기, 구조, 형상 등 나노입자의 특성 조절이 용이해야 한다. 이러한 나노입자의 특성은 입자 제조 시에 조절이 가능하기 때문에 액상과 기상에 의한 다양한 입자 제조 방법이 연구되어 왔다. 그러나 액상에 의한 입자 제조 방법은 부산물이 다량 발생하고, 대량 생산이 어려우며 현재 산업 공정 (특히 소자 공정)에 적용하기에 어려운 점이 많다. 그러나 액상에 의해 제조된 입자는 그 크기 분포가 매우 좁아 균일한 크기를 가진다.

액상법과 달리 기상법에 의한 입자 제조는 전구체 기체에서 곧바로 입자가 생성되기 때문에 대량 생산이 가능하며, 공정조건에 따라 다양한 형상과 크기 분포를 가지는 입자 제조가 가능하다. 그러나 기상법에 의해 제조된 대부분의 입자는 빠르게 응집되는 단점을 가지고 있다. 이러한 나노입자의 응집은 나노입자가 가진 고유의

[†] 성균관대학교 대학원

^{*} 성균관대학교 기계공학부 & 나노과학기술원

E-mail: tkim@skku.edu

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

특성을 없애기 때문에 그 특성을 이용하고자 하는 응용분야에 적용하기가 어렵다.

기상법 중 플라즈마에 의한 입자 생성은 20 여년동안 연구되어 왔지만 소자 공정에서 입자에 의한 챔버 및 필름 오염에 관한 연구가 주를 이루었다. 그러나 나노입자가 가진 특성이 부각되고 나노 기술에 대한 연구가 활성화 되면서 이를 소자 제조 등에 이용하고자 하는 연구가 활성화되고 있다. 특히 현재 소자 공정 등에서 사용 중인 저압 저온 플라즈마 (low pressure cold plasma)는 입자 제조 측면에서 다음과 같은 장점을 가지고 있다; (1) 저온 플라즈마는 다른 기상법과 같이 전구체 가스에서 곧바로 입자가 생성되어 대량 생산이 가능하다. (2) 저온 플라즈마 시스템은 현재 반도체 공정에서 널리 사용되고 있으므로 입자 제조 공정을 빨리 적용할 수 있다. (3) 플라즈마 내 입자는 이온보다 높은 이동도 (mobility)를 가지는 전자에 의해 하전된다. 따라서 입자간 반발력에 의해 응집이 현저하게 감소한다. (4) 전자에 의해 하전된 입자는 플라즈마 내 가돌 수 있기 때문에 성장을 조절하기 쉽다⁽⁷⁾.

본 연구에서는 현재 반도체 공정에서 사용 중인 6 inch 챔버와 동일한 플라즈마 챔버를 이용하여 3 nm ~ 수백 nm 의 입자 제조 방법을 개발하였으며, 플라즈마에 의해 하전된 입자가 포집에 미치는 영향을 확인하였다.

2. 실험 장치 및 방법

본 연구에서는 Plasmart 에서 제조한 Mini-Plasma Station 을 개조하여 실험장치를 구성하였으며, 개략도를 Fig. 1 에 도시하였다⁽⁸⁾. 플라즈마는 유도 결합형 플라즈마 (ICP type, Inductively Coupled Plasma)로 챔버 (200 mm(Φ)×270 mm (h)) 내 세라믹 판과 그리드 사이에 형성된다. 저온 플라즈마에서 입자 제조 시, 플라즈마의 특성상 입자와 함께 박막이 형성된다. 본 연구에서는 박막의 영향 없이 입자를 포집하기 위하여 접지된 그리드를 챔버 바닥으로부터 140 mm 지점에 설치하였다. 접지된 그리드로 인하여 플라즈마는 세라믹 판과 그리드 사이에서 발생되기 때문에 기판에 영향을 주지 못한다. 기판은 6 인치 웨이퍼를 놓을 수 있으며, TEM 그리드 홀더를 설치할 수 있도록 하였다. 저온 플라즈마에서 생성되

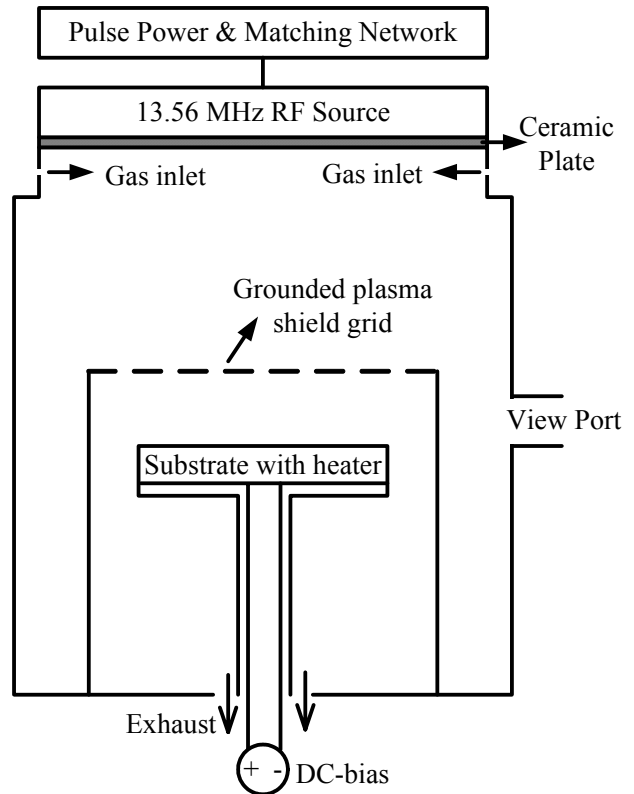


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

는 입자는 기본적으로 비결정질 구조를 가지므로 결정질 구조를 갖는 입자를 선택적으로 제조하기 위해서 열선에 의한 히터 (Max. 300°C)를 설치하였다. 입자 포집을 위하여 기본적으로 입자가 그리드를 통과한 후 입자의 관성력에 의해 입자를 포집될 수 있도록 기판의 높이를 60 mm ~ 110 mm 까지 움직일 수 있도록 설계하였다. 특히 플라즈마에 의해 입자가 하전되기 때문에 하전된 입자를 효율적으로 포집 하고자 기판 내부에 플라즈마에 영향을 주지 않는 범위 내에서 DC 전압 (-200 V ~ +200 V)을 인가할 수 있도록 설계하였다. 반응 가스는 세라믹 판 바로 아래쪽에 16 개의 가스 주입구를 통해 챔버 내부로 들어가게 하여 가스 유동에 따른 플라즈마 영향이 없도록 하였다.

플라즈마는 Ar 가스 (10 sccm)를 이용하여 생성시켰으며, 실리콘 입자를 제조하기 위하여 silane 가스 (0.08 sccm)로 300 mTorr 의 압력하에서 실험을 수행하였다. 가스 주입 전에는 챔버 내 불순물을 제거하기 위해 진공 펌프로 10⁻⁶ mTorr 까지 압력을 낮추었다. 입자 크기를 제어하기 위하여 펄스를 RF 전원에 인가하여 플라즈마 생성 시간을 20 msec ~ 250 msec 이 되도록 하였다. 펄스 주기는 3 sec 로 설정하였으며, 총 반응 시간은 123

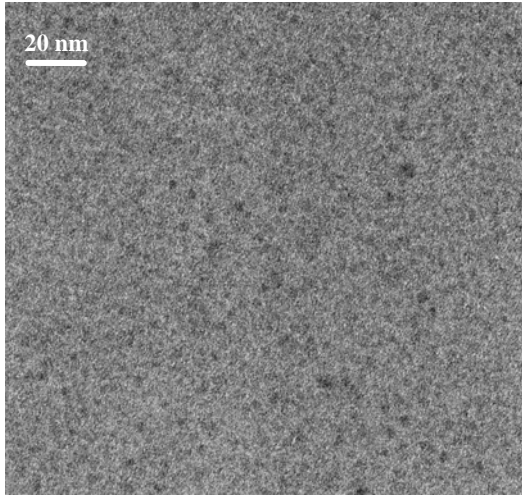


Fig. 2 TEM image of generated Si particle below 5 nm diameter at 20 ms plasma ON-time.

sec 로 설정, 41 번의 반응이 일어나도록 하였다. 특히 플라즈마 내 입자가 기존에 알려진 바와 같이 음으로 하전이 되는지 확인하고 포집 효율을 높이기 위하여 각 실험별 기관에 DC -100 V 와 +100 V 를 인가하여 실험하였다.

제조된 나노입자의 크기와 구조, 형상은 기관 위에 1 cm × 1 cm 크기의 웨이퍼와 탄소막으로 코팅된 TEM Cu 200 mesh 그리드를 설치하여 HR-TEM (JEOL JEM 2100F)을 이용, 확인하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 플라즈마 생성 시간에 따른 입자 제조 특성

나노입자의 응용분야가 다양한 만큼 나노입자의 크기 역시 응용분야별로 다르다. 본 연구에서는 한 챔버 내에서 다양한 크기의 입자를 제조하기 위하여 플라즈마 전원에 펄스를 인가하여 입자의 크기를 제어하였다. 플라즈마 발생 시간에는 플라즈마 영역에서 입자의 핵 생성과 성장이 동시에 발생하여 입자가 생성, 성장하고 플라즈마가 발생하지 않는 시간 동안에 생성된 입자가 가스 유동을 따라 그리드를 통하여 기관을 향하게 된다.

Figure 2 는 300 mTorr 조건에서 10 sccm (Ar) + 0.08 sccm (Silane)의 가스를 주입하고 펄스 주기가 3 초일 때 플라즈마를 20 ms 동안 발생시켜 제조된 실리콘 입자를 TEM 으로 촬영한 것이다. 실험간 입자를 포집하기 위해 기관에 DC + 100 V 를 인가하였다. 그림에서 보여지는 바와 같이 입자들은 구형이며 입자간 응집이 발생하지 않고 그리드

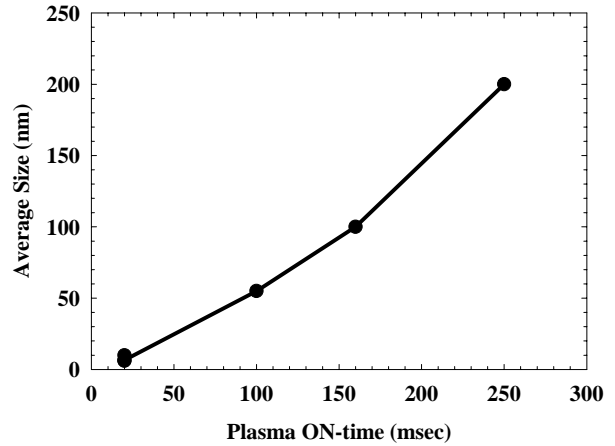
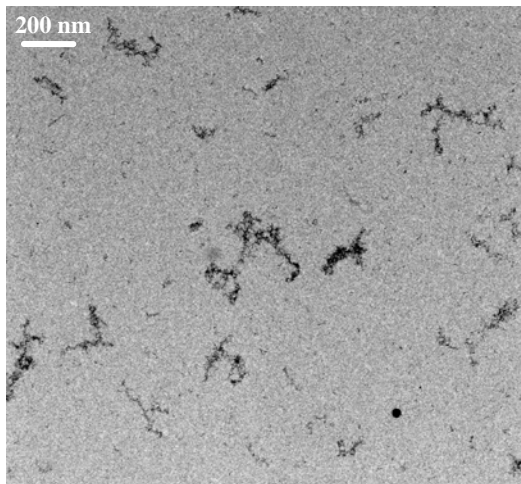


Fig. 3 Size dependence on plasma ON-time.

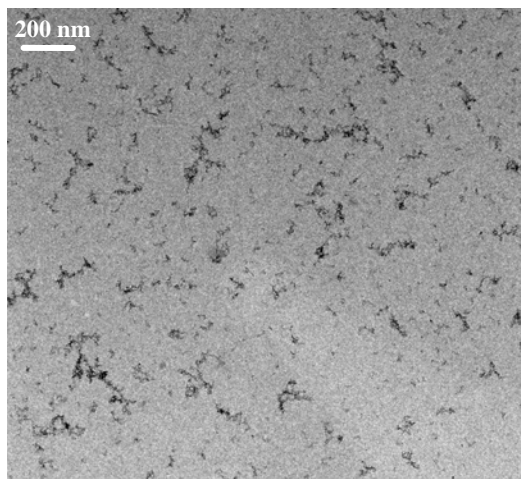
위에 증착된 것을 확인할 수 있다. 다만 일부 입자는 응집된 모습을 보였다. 입자 크기 분포는 1 nm ~ 5.2 nm 이며 평균 3 nm 의 직경을 가진다. 모든 실리콘 입자는 챔버에서 제조된 후 TEM 분석을 위해 챔버 외부로 노출 되었기 때문에 수 Å 의 비결정질 산화층을 가지고 있다. 실리콘 나노입자를 둘러싼 산화층은 소자의 절연층 (insulating layer) 역할을 하므로 향후 실제 공정에 입자 제조 공정을 적용할 때 이를 제어할 수 있는 공정 역시 같이 적용되어야 한다.

Ar-silane RF 플라즈마에서 실리콘 입자의 핵 생성 및 성장 과정은 확실히 규명된 바 없다. 그러나 플라즈마 내 나노입자는 플라즈마가 발생된 동안 반응이 지속적으로 일어나기 때문에 입자의 크기가 지속적으로 커질 것으로 예측된다. 하지만 플라즈마 발생 시간이 길면 표면 반응에 의한 입자의 성장보다 입자간 충돌에 의한 성장이 발생하여 입자 농도가 줄어들고 입자 크기가 급격히 성장할 것이다. 본 연구에서는 이러한 영향을 확인하고 입자 크기와 플라즈마 발생 시간간 관계를 규명하기 위해 위에서 언급한 조건에서 플라즈마 발생 시간만을 변화시켜 실험을 수행하였다.

Figure 3 에 플라즈마 발생 시간별 나노입자의 평균 크기를 나타내었다. 그림에서 보여지는 것과 같이 입자의 크기는 플라즈마 발생시간과 거의 비례하여 성장하는 것을 확인할 수 있다. 그러나 TEM 분석 결과, 플라즈마 발생 시간이 길어질수록 포집된 입자의 개수가 현저히 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 특히 입자 크기가 100 nm 이 되는 160 ms 이상에서 그 경향이 두드러졌다. 이는 입자가 표면 반응에 의한 성장보다는 입자간



(a) + 100 V DC



(b) - 100 V DC

Fig. 4 TEM images of collected Si nanoparticles by different DC voltages at same condition.

충돌에 의한 성장이 지배적이기 때문에 발생한 현상으로 판단된다. 이를 정확히 규명하기 위해서는 silane 가스의 유량, 압력, 가스 속도 등 다양한 조건에서 실험이 필요하다.

3.2 입자 하전에 따른 포집 및 하전 특성

플라즈마에서 제조된 입자는 플라즈마 내 전자에 의해 하전 된다. 본 연구에서는 입자가 음 또는 양으로 하전 되었는지 확인하고 하전 된 입자가 입자 포집에 미치는 영향을 확인하기 위하여 3.1 절에서 언급한 실험조건을 유지하면서 실험별로 각각 ± 100 V DC 를 기판에 걸어 주었다. Figure 4 는 DC-bias 전압별 포집된 결과를 보여준다. 전

압을 걸어주지 않은 경우에는 입자가 거의 포집되지 않았다. + 100 V 를 인가한 경우, 전압을 인가하지 않은 경우에 비해 입자가 많이 포집되었으나 이론적인 입자 수 (1×10^{11} #/cm² 이상)의 절반에도 미치지 못하였다. 그러나 - 100 V 를 인가한 경우, Fig. 4(b)에서 보는 바와 같이 포집 되는 입자 수가 현저히 증가하였다. 입자가 응집되었으나 포집된 개개의 입자 형상과 크기는 변하지 않았다. 이는 기판에 걸어주는 전압에 따라 포집 되는 입자 수가 급격히 변할 수 있고, 본 연구에서 사용한 플라즈마에서 입자가 기존에 알려진 바와 같이 음으로 하전 되지 않고 양으로 하전 된 입자가 더 많음을 의미한다. 이는 유도 결합형 플라즈마를 사용하여 입자를 제조한 Gorla C. R.의 연구결과와 비슷하다⁽⁹⁾. 다만 용량 결합형 플라즈마 (Capacitive Coupled Plasma)를 이용하여 입자를 제조한 대부분의 경우 (+) 전압을 걸어주었을 때 입자의 포집 효율이 급격히 높아 졌다. 따라서 입자의 하전은 플라즈마의 형태와 종류에 따라 달라진다고 볼 수 있다. 그러므로 입자의 포집 효율을 높이기 위해서는 플라즈마에서 제조된 입자가 어떠한 형태의 하전이 지배적인지 규명한 후 적합한 DC-bias 를 걸어야 한다. Figure 4 에 나타난 바와 같이 입자가 응집된 이유 역시 플라즈마 내에서 입자들이 양과 음으로 하전 되어 있기 때문에 알려진 바와 달리 의해 쉽게 응집될 수 있다. 다른 대부분의 연구 결과에서도 이러한 응집된 입자가 일부 나타나고 있다^(7,9). 따라서 실제 산업 현장에 플라즈마를 이용한 입자 제조 공정을 적용하기 전에 챔버의 크기, 형상 그리고 실험 조건 (특히 가스 유량, 플라즈마 파워)에 따른 플라즈마 내 입자 하전에 관한 연구가 필요하다.

4. 결론

본 연구에서는 유도 결합형 플라즈마를 이용하여 평균 직경 3 nm ~ 수백 nm 크기의 입자를 제조할 수 있는 공정을 제시하고, 제조된 입자의 하전 타입을 확인하고 포집효율을 높이기 위해 기판에 DC-bias 를 사용하였다.

그 결과, 대부분의 입자가 응집되지 않고 수 Å 두께의 산화막을 갖는 입자 (평균직경 3 nm)를 제조하였다. 특히 플라즈마 발생 시간에 따라 입자의 크기 조절이 가능함을 보여 하나의 입자 제조 챔버에서 다양한 응용분야에 필요한 입자 제조가 가능함을 보였다.

또한 DC-bias 를 이용하여 입자의 포집 효율을

높이고 플라즈마 내 입자가 대부분 양 전하를 띠는 것을 규명하였다.

그러나 플라즈마를 이용한 나노입자 제조 공정이 실제 산업 현장에 적용되기 위해서는 앞서 언급한 바와 같이, 입자를 둘러싼 산화층의 제어, 입자 성장 메커니즘과 입자 하전 메커니즘의 명확한 규명과 제어가 필요하다.

of Vacuum Science and Technology A, Vol. 15, No. 3, pp. 860~846.

참고문헌

- (1) Fu Y, Willander M, Dutta A. and Oda S., 2000, "Carrier conduction in a Si-nanocrystal-based single-electron transistor-I. Effect of gate bias," *Superlattice Microstructure*, Vol. 28, No. 3, pp. 177~87.
- (2) Koliopoulou S., Dimitrakis P., Goustouridis D., Normand P., Pearson C., Petty M. C., Radamson H. and Tsoukalas D., 2006, "Metal nano-floating gate memory devices fabricated at low temperature," *Microelectronic Engineering*, Vol. 83, No. 4-9, pp. 1563~1566.
- (3) Ostraat M. L., De Blauwe J. W., Green M. L., Bell L. D., Brongersma M. L., Casperson J., Flagan R. C. and Atwater H. A., 2001, "Synthesis and characterization of aerosol silicon nanocrystal nonvolatile floating-gate memory devices," *Applied Physics Letter*, Vol. 79, No. 3, pp. 433~435.
- (4) Park N.-M., Kim T.-S. and Park S.-J., 2001, "Band gap engineering of amorphous silicon quantum dots for light-emitting diodes," *Applied Physics Letter*, Vol. 78, No. 17, pp. 2575~2577.
- (5) Canham L, 2000, "Gaining light from silicon," *Nature*, Vol. 408, pp. 411~412.
- (6) Banerjee S., Huang S., Yamanaka T. and Oda S., 2002, "Evidence of storing and erasing of electrons in a nanocrystalline-Si based memory device at 77 K," *J. of Vacuum Science and Technology*, Vol. 20, No. 3, pp. 1135~1138.
- (7) Bapat A., Anderson C., Perrey C. R., Carter C. B., Campbell S. A. and Kortshagen U., 2004, "Plasma synthesis of single-crystal silicon nanoparticles for novel electronic device applications," *Plasma Physics and Control Fusion*, Vol. 46, pp. B97~B109.
- (8) Plasmart, <http://www.plasmart.com>
- (9) Gorla C.R., Liang S., Tompa G. S., Mayo W. E. and Lu Y., 1997, "Silicon and germanium nanoparticle formation in an inductively coupled plasma reactor," *J.*