

하이브리드 플라즈마 입자가속 충격퇴적(Hybrid Plasma - Particle Accelerating Impact Deposition, HP-PAID) 프로세스에 의한 Si 나노구조 코팅층의 제조 및 특성평가

이형직[†] · 권혁병 · 정해경 · 장성식 · 윤상옥 · 이형복* · 이홍림**

강릉대학교 세라믹공학과

*명지대학교 세라믹공학과

**연세대학교 세라믹공학과

(2003년 10월 27일 접수; 2003년 12월 10일 승인)

Synthesis of Nanostructured Si Coatings by Hybrid Plasma-Particle Accelerating Impact Deposition (HP-PAID) and their Characterization

Hyung-Jik Lee,[†] Hyouk-Byoung Kwon, Hae-Kyoung Joung, Sung-Sik Chang, Sang-Ok Yoon, Hyung-Bock Lee,* and Hong-Lim Lee**

Department of Ceramic Engineering, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Myong Ji University, Yongin 449-728, Korea

**Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received October 27, 2003; Accepted December 10, 2003)

초 록

최근 개발된 하이브리드플라즈마 가속입자가속 충격 프로세스를 이용하여 기상의 TEOS (tetraethoxysilane, $(C_2H_5O)_4Si$)를 Ar-hybrid plasma 환경 하에 분사하는 방법으로 나노구조(nanostructured) Si 코팅 합성에 대해서 연구하였다. 반응가스와 함께 플라즈마제트는 노즐을 통해서 챔버속으로 700 torr 정도에서 10 torr 정도로 압력 강하를 동반하며 확장되었다. 노즐의 초중단부에서 핵생성 및 입성장한 초미세입자는 노즐의 하단의 자유 제트에서 가속되어 온도조절 기관위에 관성 충격에 의해 퇴적되어 10 nm 이하의 비정질 실리콘 코팅층이 형성되었다. 퇴적된 비정질 코팅은 Ar 분위기의 tube로에서 열처리 되었는데 900°C에서 30분간 열처리하여 결정화가 시작되었고, 이때 시편의 입자크기는 TEM을 통하여 10 nm 이하로 유지됨을 알 수 있었다. 또한 라만분광기로 분석한 결과 이동치는 2.39 cm^{-1} 이며 반감폭은 5.92 cm^{-1} 으로 피크 이동치로 도출한 평균입자크기 7 nm값과 일치하였으며, 특히 PL 피크는 398 nm에서 강한 피크를 나타내어 3~4 nm의 극미세 나노입자도 포함하고 있음을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Using a recently developed Hybrid Plasma-Particle Accelerating Impact Deposition (HP-PAID) process, synthesis of nanostructured silicon coatings has been investigated by injecting vapor-phase TEOS (tetraethoxysilane, $(C_2H_5O)_4Si$) into an Ar hybrid plasma. The plasma jet with reactants was expanded through nozzle into a deposition chamber, with the pressure dropping from 700 to 10 torr. Ultrafine particles accelerated in the free jet downstream of the nozzle, deposited by an inertial impaction onto a temperature controlled substrate. By using this process, nanostructured amorphous silicon coatings with grain size smaller than 10 nm could be synthesized. These samples were annealed in an Ar and crystallized at 900°C for 30 min. TEM analysis showed that the annealed coatings were also composed of nanoparticles smaller than 10 nm, which showed a good consistency that the average grain size of 7 nm was also estimated from a peak shift of 2.39 cm^{-1} and Full Width at Half Maximum (FWHM) 5.92 cm^{-1} of Raman analysis. The noteworthy is that a strong PL peak at 398 nm was also obtained for this sample, which indicates that the deposited coatings also contained 3~4 nm nanostructured grains.

Key words : Plasma, Nanostructured Si, TEOS, Coating, PL

1. 서 론

나노구조재료(nanostructured material)는 강도, 경도, 연성, 소결성, 입경의존 광흡수성, 반응성 등에 있어서 기존의 피상(bulk) 재료보다 우수한 성질을 나타내는 것으로

[†]Corresponding author : Hyung-Jik Lee
E-mail : hjlee@knusun.kangnung.ac.kr
Tel : +82-33-640-2362 Fax : +82-33-640-2244

알려지고 있다. 이러한 배경 하에 최근 100 nm 이하의 입경을 지닌 나노구조 재료를 합성하는데 관심이 집중되고 있다. 특히 많은 연구노력이 새로운 프로세스 개발에 의한 기상핵형성 및 성장법등을 이용하여 10 nm 이하의 극미세 나노재료의 합성법과 합성된 나노구조 재료의 특성을 평가하는 것에 집중되어지고 있다. 이러한 극미세 나노구조 재료들은 내마모코팅재, 연성의 세라믹스, 새로운 전자 및 광학디바이스, 촉매재료 등에 응용될 수 있는 뛰어난 재료로서 공업적으로 매우 큰 잠재력이 있다.¹⁻⁴⁾ 그러나 이러한 실질적인 응용이 실현되기 위해서는 2가지의 기본적인 공학적문제가 해결되어야 한다. 즉 (1)제어된 나노입자의 고속생성과 (2)생성된 입자들을 증착 또는 퇴적을 통하여 유용한 나노구조재료화 할 수 있어야 한다. 이에 대한 문제를 해결하기 위한 연구는 부분적으로 분말 합성과 동시에 퇴적하여 응집 고화하는 기술에 집중되는 동시에 현재 고속합성이 산화물에 제한하여 확립되었고, 또한 가장 최근에 비산화물에도 이러한 개념이 부분적으로 적용되어 DC플라즈마를 이용한 초음속 플라즈마 입자퇴적(Hypersonic Plasma Particle Deposition, HPPD) 프로세스에 의해서 5~20 nm 코팅층을 합성한 연구결과가 보고되었다.⁵⁻⁷⁾

이 HPPD 프로세스에서는 가스상의 반응물이 DC arc (~25 A, 47 V, 10.57 W)에 의해서 발생하는 열플라즈마 속으로 분사되고 이어서 생기는 물질은 노즐을 통하여 저압력의 퇴적 챔버 속으로 팽창함으로써 급랭(quenching)된다. 이때 노즐을 통과하는 동안 나노크기입자들은 기상핵형성 및 성장하여 생성되고, 노즐의 초음속 free jet 팽창 흐름의 하단부(down stream)에서 가속되어 온도 조절된 기판에 나노입자들이 관성적으로 퇴적하여 코팅층이 형성된다. 이러한 HPPD법은 나노구조재료 코팅층 퇴적의 가능성을 보여 주었으나 DC 플라즈마 프로세스를 사용하였기 때문에 고속다량 합성과 10 nm 이하의 코팅층 퇴적에는 한계가 있다. 즉 다량의 반응물질을 투입할 수 있는 고전력(high power)과 보다 효율적인 냉각 시스템이 요구된다.

따라서 본 연구에서는 하이브리드 플라즈마⁸⁻¹⁰⁾를 이용하여 대량생산 시스템의 확립 및 액체질소에 의한 초급냉 기판을 이용하여 10 nm 이하의 극미세나노코팅의 퇴적을 시도하였다. 여기에서 반응물질로서 값이 비싸고 유독성과 장치부식성이 심한 SiCl_4 대신에 값이 싸고 독성과 장치부식성이 없는 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ (tetraethoxysilane, TEOS)를 사용하였으며, 합성된 나노구조 코팅층의 특성 평가에 대해서는 XRD, FTIR, SEM, Raman spectroscopy, PL 분광기를 이용하였다.

2. 실험방법

2.1. HP-PAID 장치

본 실험에서 사용된 하이브리드 플라즈마 입자 가속 충

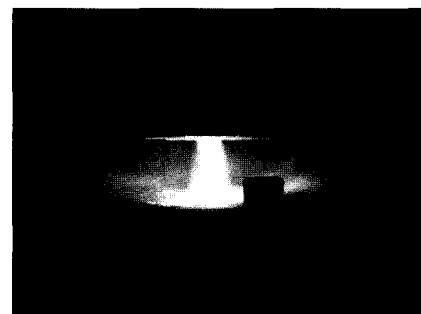
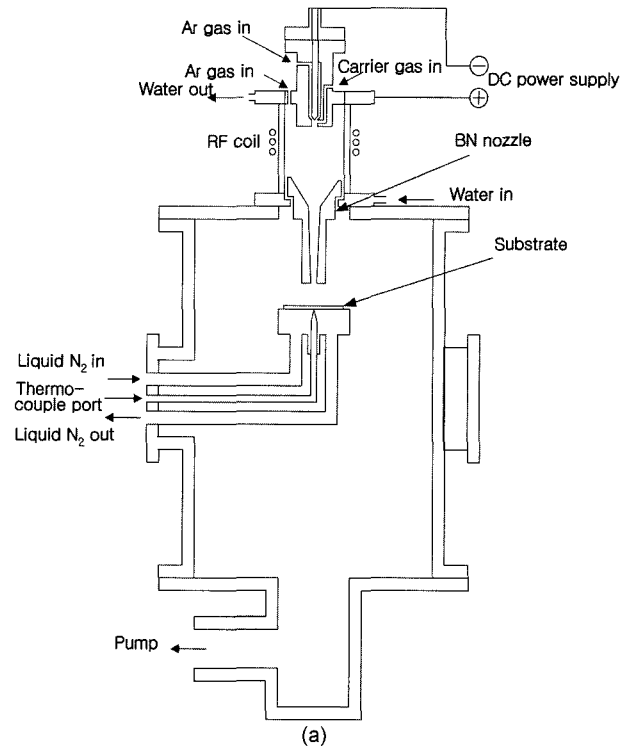


Fig. 1. Schematic view of HP-PAID (Hybrid Plasma-Particle Accelerating Impact Deposition) process system (a) and photograph showing plasma jet through a nozzle (b).

격 퇴적(Hybrid Plasma-Particle Accelerating Impact Deposition, HP-PAID)프로세스는 Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 구성되어 있는데, 전원계, 가스공급계, 냉각계, 진공계 및 가스 배기계등의 관련 시스템과 함께 진공 챔버에 설치되어 있다. 반응기는 플라즈마 토치로 구성되어 있고, DC 플라즈마 토치의 양극부에는 반응가스 분사용 구멍이 나 있고, RF 플라즈마 이중 석영관을 통하여 BN으로 만들어진 노즐(nozzle)과 연결되어 기판에 퇴적되게 되어있다. 노즐은 수축(converging) 영역과 핵생성(nucleation) 영역이 결합된 형태이고 핵생성 영역에서 생성된 입자를 급랭하기 위해서 액체질소 기판 냉각장치를 사용하였다. 반응기 흐름은 노즐에서(약 700 torr) 퇴적 챔버(약 10 torr)쪽으로 이루어지며 이러한 흐름은 20,000 rpm 정도의 진공펌핑 능력이

Table 1. Experimental Conditions

Power supply	DC power	current (A)	90~110
		voltage (V)	35~50
	RF power	current (A)	3~4
		voltage (kV)	5~6
Gas flow rate(SLM)	DC plasma gas(Ar)	5~10	
	RF plasma gas(Ar)	20~30	
	Carrier gas(Ar)	2~5	
Reactions injection rate(SLM)	(C ₂ H ₅ O) ₄ Si	0.05~0.2	
Nozzle to substrate distance (mm)		10~20	
Pressure(kPa)	Nozzle inlet	50~100	
	Deposition chamber	100~1000	
Substrate temperature (°C)		250~400	
Deposition time (min)		3~4	

있는 메케니칼 부스터 펌프에 의해서 이루어지도록 하였다.

2.2. HP-PAID 프로세스

먼저 진공펌프로(RP) 진공 챔버의 진공을 50 mtorr까지 펌핑 후 Ar 가스를 주입하여 안정한 토치 작동이 이루어지도록 한 후에 반응가스 수송률이 정해지고 이후 Si 웨이퍼(wafer) 기판위에 퇴적이 시작되도록 하였으며 기판의 온도를 측정하였다(K type thermocouple 사용). 이때 반응가스로는 TEOS가 사용되었으며, Ar 플라즈마 속에 분사되었다. 실험공정의 조건은 Table 1에 나타내었다. 이때의 공정조건이 가변적으로 표시되어 있는데 이것은 플라즈마 장치 특성상 플라즈마를 안정화시키고 또한 노즐에서 나오는 플라즈마류를 Fig. 1(b)와 같이 아음속 파형을 형성시키기 위해서는 전원 공급 장치에 파워와 가스량을 조절해야 하기 때문이다.

2.3. 퇴적 Si 코팅 분석

퇴적된 코팅층 및 튜브를 사용하여 Ar 분위기 하에서 각각 850, 900, 950, 1000°C에서 30분간 열처리를 실시하여 결정화된 코팅층 시편을 X-선 회절분석기(XRD), 주사전자 현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM), EDS, FTIR, 라만분광기(Raman Spectroscopy), PL 분광기를 이용하여 특성을 평가 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. HP-PAID 프로세스에 의한 코팅 합성

TEOS를 반응물질로 하여 HP-PAID 프로세스에 의한

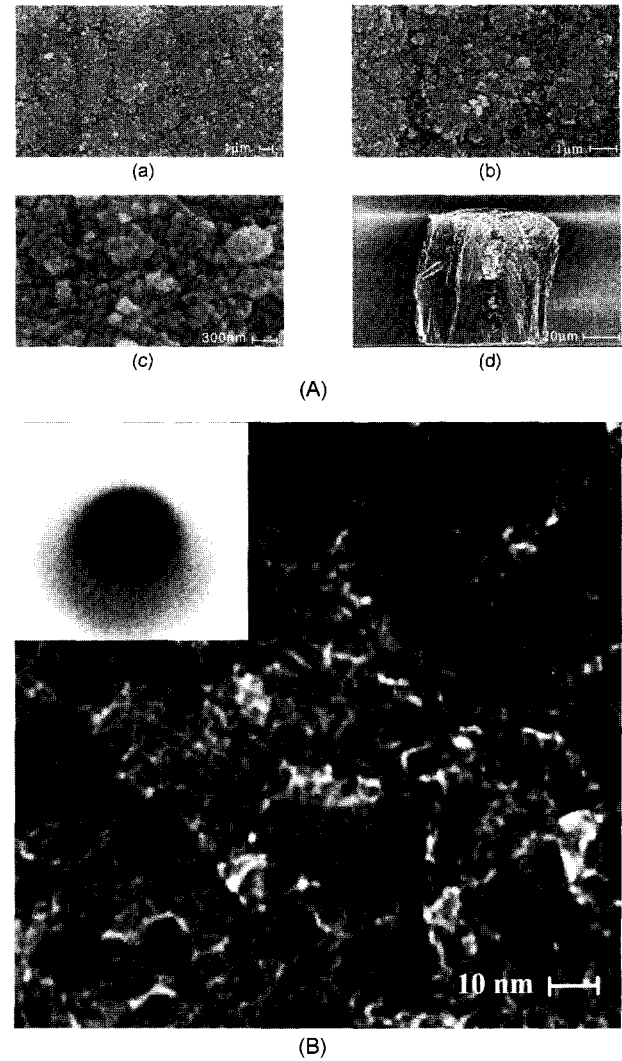


Fig. 2. SEM (A) and TEM (B) micrographs of the deposited materials.

Si 코팅층 합성은 Fig. 2(a)의 SEM 사진에서 관찰되는 바와 같이 광역적으로 가능하였으며 퇴적시킨 코팅층은 Fig. 2(b)의 TEM 사진에서 관찰되는 바와 같이 퇴적시킨 코팅층을 구성하는 입자는 10 nm 이하의 비정질임을 알 수 있다.

3.2. 코팅의 XRD, SEM-EDS 및 TEM 분석

비정질 코팅층을 결정화한 후 분석하기 위하여 실리콘 기판에 퇴적한 퇴적층을 튜브(tube)로의 Ar 분위기에서 850, 900, 950, 1000°C에서 각각 30분간 열처리를 실시하였다. Fig. 3은 XRD로 분석한 결과로서 850°C에서는 비정질로 존재한 퇴적물이 900°C 이후로부터는 Si의 주피크인 (111)면 피크가 관찰되므로 결정화가 진행되는 것을 알 수 있다. Fig. 4(a) 및 (b)에는 각각 900°C에서 30분 열처리한 코팅층의 SEM 및 TEM 관찰결과를 나타내었

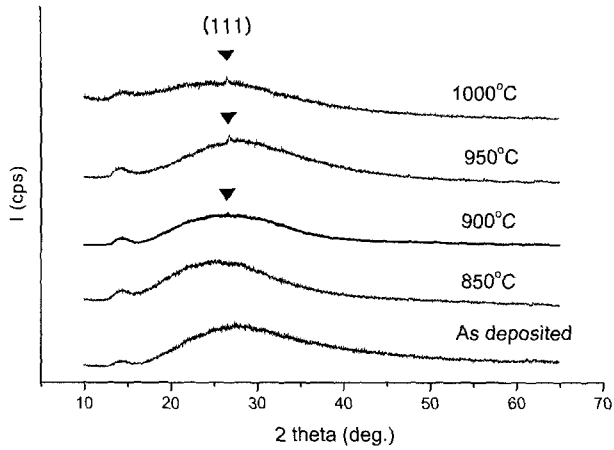
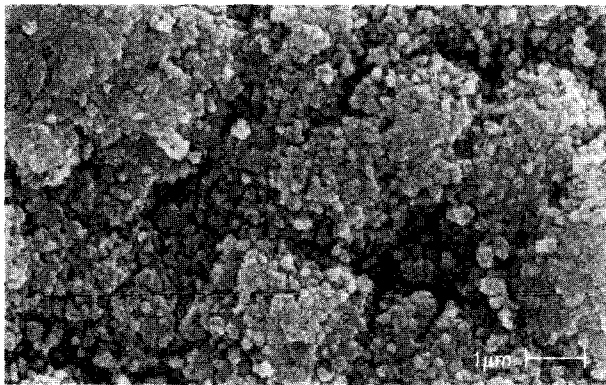
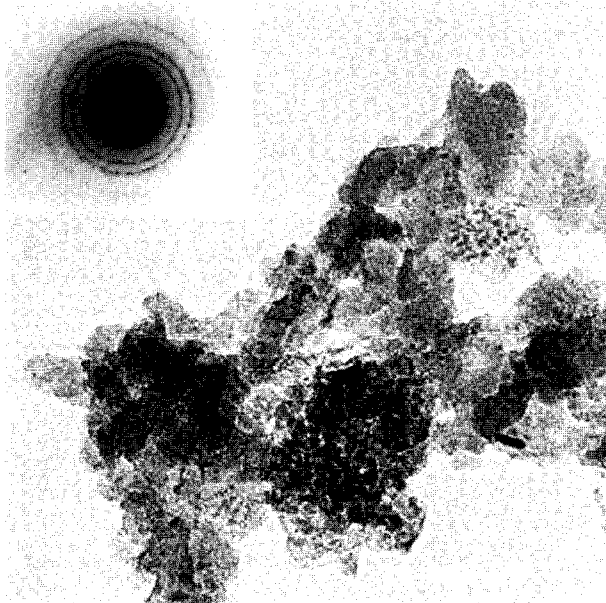


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of as deposited and annealed samples. The samples were annealed in a tube furnace at temperatures 850, 900, 950, and 1000°C for 30 min, respectively.



(a)



(b)

Fig. 4. SEM (a) and TEM (b) micrograph of sample annealed in a tube furnace at temperature 900°C for 30 min.

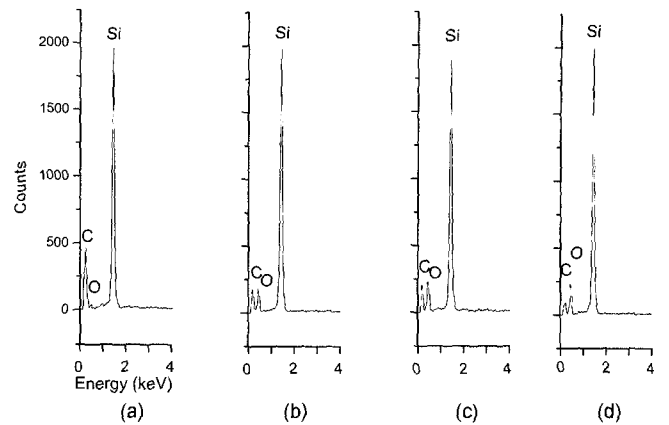


Fig. 5. EDS patterns of as deposited (a) and annealed samples ((b)-(d)). The samples were annealed in a tube furnace at (b) 900, (c) 950, and (d) 1000°C for 30 min, respectively.

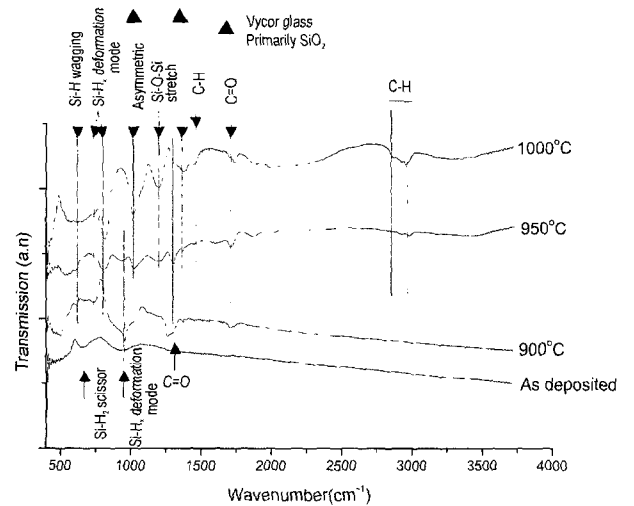


Fig. 6. FT-IR spectra of as deposited and annealed samples. The samples were annealed in a tube furnace at temperatures 900, 950, and 1000°C for 30 min.

다. Fig. 4(b)에서 알 수 있듯이 입자크기는 전체적으로 10 nm 이하를 유지하고 있는 것을 알 수 있다. EDS 분석 결과는 Fig. 5에 나타내었는데 여기에서 볼 수 있는바와 같이 열처리전의 Si 코팅층 속에 탄소도 포함됨을 알 수 있다. 또한 Fig. 5(b)-(d)에서 볼 수 있는 바와 같이 열처리 온도가 높아짐에 따라서 탄소가 줄어들고 있음을 알 수 있는데, 이것은 출발원료인 TEOS($(C_2H_5O)_4Si$)의 C성분을 극소화하여 순도 높은 Si 나노구조 코팅을 얻을 수 있는 가능성을 보여주는 것으로 고려된다.

3.3. 코팅의 FT-IR 분석

Fig. 6은 코팅층을 FT-IR로 분석하여 나타낸 것으로서 열처리 전의 코팅층의 결합형태는 Si-H₂ scissor(680 cm^{-1})와 Si-H_x deformation mode(890 cm^{-1})를 가지고 있는데

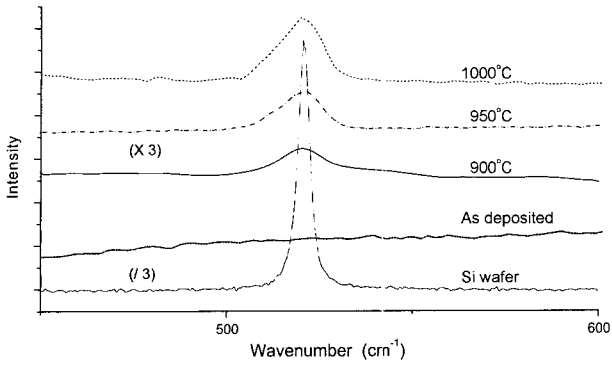


Fig. 7. Raman spectra ($450\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) of as deposited and annealed samples. The samples were annealed in a tube furnace at temperatures 900, 950, and 1000°C for 30 min.

이것은 TEOS의 H가 Si와 결합한 형태로 남아 있는 것으로 고려된다(Fig. 6(a)). 열처리에 의해 초기에 존재하던 Si-H₂ scissor(680 cm^{-1})와 Si-Hx deformation mode(890 cm^{-1})결합의 진동이 없어지고 초기에 없던 Si-H wagging (622 cm^{-1})과 Si-Hx deformation mode($740, 820\text{ cm}^{-1}$)로 이동하였으며, C=O($1300, 1708\text{ cm}^{-1}$)결합이 900°C 이상에서 나타나는 것을 알 수 있고, 900°C 에서 존재하지 않았던 Si-O 결합과 Si-O-Si 결합^{11,12}이 열처리 온도가 상승하면서 확연히 나타남을 알 수 있는데(Fig. 6(b)-(d)), 이것은 온도가 올라가면서 900°C 부근에서부터 C의 산화반응이 일어나고, 950°C 부터는 퇴적물의 산화조건이 만들어져 O₂가 Si와 반응하여 형성되는 것으로 EDS 결과 Fig. 5에서 열처리 온도가 올라감에 따라 탄소는 줄어들고 산소는 증가하는 것과 일치한다.

3.4. 코팅의 라만 분광 분석

Fig. 7은 퇴적한 그대로의 시편과 $900, 950, 1000^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 시편을 라만 분광법으로 분석한 결과로 Si의 피크점인 520.9 cm^{-1} 보다 저 파장인 518.4 cm^{-1} 에서 900°C 에서 열처리한 시편의 Si 피크가 나타남을 알 수 있고, 이것이 열처리 온도를 높인 $950, 1000^\circ\text{C}$ 에서는 520.2 cm^{-1} 로 근소하게 피크가 이동했는데, 이 결과로부터 미세한 입성장이 일어난 것을 알 수 있다.¹³ 900°C 에서의 피크점이 518.4 cm^{-1} 로 이동하였는바, 이때 이동치는 2.39 cm^{-1} 이며 반치폭은 5.92 cm^{-1} 로 피크는 비대칭이며 반치폭이 3 cm^{-1} 이상이므로 900°C 에서 열처리한 시편의 평균입자 크기를 참고문헌¹⁴에 설명되어 있는 그림에서 이동치와 반치폭으로 비교하여 평균입자 크기를 추론할 수 있다. 이때 입자를 구형입자로 가정하여 900°C 에서 열처리한 시편의 평균입자 크기는 7 nm 정도가 도출된다. 이러한 평균입자 크기는 앞서 관찰한 Fig. 4(b)의 TEM 관찰결과와 일치한다.

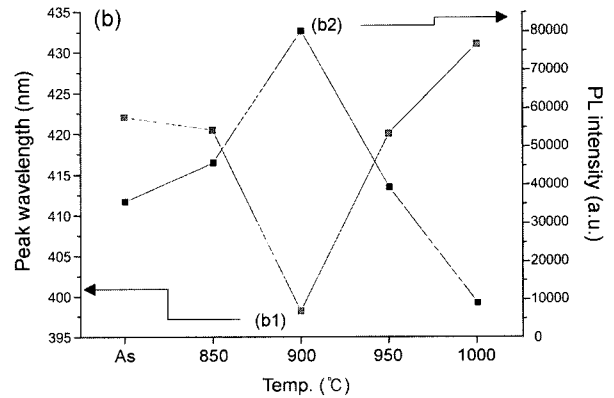
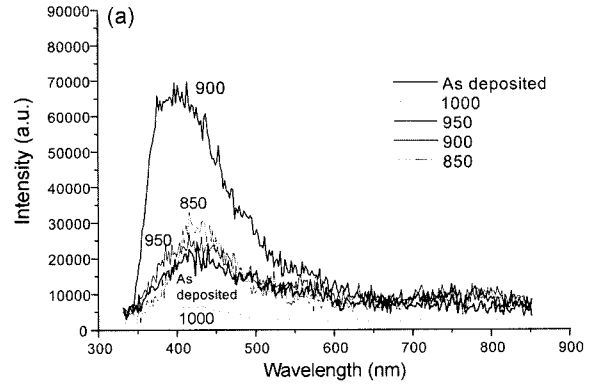


Fig. 8. Room temperature PL spectra of as deposited and annealed samples (a). The samples were annealed in a tube furnace at temperature 850, 900, 950, and 1000°C for 30 min. Fig. (a) can be summarized by terms of wavelength (b1) and PL intensity (b2) as a function of temperature (b).

3.5. 코팅의 PL 측정

Fig. 8은 열처리코팅의 PL 측정결과로서 Fig. 8(a)는 $850\text{--}1000^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 시편의 PL 값을 나타내었고, 이 데이터를 분석하여 Fig. 8(b)에 온도에 따른 피크 파장(b1)과 PL 강도(b2)를 다시 나타내었다. 초기 퇴적층의 파장이 422 nm 에서 900°C 에서 열처리하므로 인하여 저파장대인 398 nm 에 위치하다가 온도가 상승하면서 다시 높은 파장대로 이동하는 것을 알 수 있었다(Fig. 8(b1)). 이같이 PL 피크가 400 nm 대에서 나타나는 것은 Fig. 4(b)에서도 보이는 것처럼 전체 평균 입자 크기보다 작은 입자들이 nano size effect를 나타내는 것으로 이때 주로 작용하는 입자크기는 $3\text{--}4\text{ nm}$ 정도의 입자들임을 추정할 수 있다. 또한 PL 강도도 초기 퇴적층보다 900°C 에서 상승한 값을 보이다가 온도가 상승하면서 강도 값이 저하되고 있는 것을 알 수 있었다(Fig. 8(b2)). 이것은 초기 비정질의 나노입자가 열처리를 거치면서 900°C 에서 결정화가 시작되고 그 이상의 온도에서는 입성장이 일어나 nano size effect 효과가 감소하기 시작하면서 PL 피크의 위치가 고파장(저에너지)대로 이동하며 강도가 약해지는 것으로 고려된다.^{15,16}

4. 결 론

HP-PAID 프로세스를 이용하고 출발 물질로써 TEOS를 사용하여 실리콘 기판에 Si 코팅층을 형성하였다. 이때 형성된 코팅층은 비정질이었으며 입자크기는 10 nm이하임을 TEM등을 이용하여 알 수 있었다. 이 퇴적층을 결정화를 시키기 위해서 tube로에서 850, 900, 950, 1000°C 각각의 온도별로 30분간 열처리를 실시하였는데, 결정화는 900°C부터 진행되었고 온도가 올라갈수록 결정화율이 높았다. 입자크기는 TEM의 관찰결과 10 nm 이하였는데, 이러한 관찰결과는 라만 피크 이동치 2.39 cm^{-1} 와 반치폭 5.92 cm^{-1} 으로부터 도출한 평균입자크기 7 nm 값과 거의 일치한다. 특히 PL 분석결과 398 nm에서 강한 피크를 나타내었는데, 이것은 nano size effect를 나타내는 3-4 nm 입자들에 의한 것으로 고려된다.

감사의 글

본 논문은 2002년도 강릉대학교 교수 연구년 연구지원에 의해서 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. H. Gleiter, "Nanocrystalline Materials," *Prog. Mater. Sci.*, **33** 223-315 (1989).
2. R. W. Siegel, "Cluster-assembled Nanophase Materials," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **21** 559-678 (1991).
3. R. W. Siegel, "Nanostructured Materials -mind Over Matter," *Nano Struct. Mater.*, **3** 1-18 (1993).
4. H. J. Lee, H. S. Lee, H. B. Lee, and H. L. Lee, "Synthesis Process of Ultrafine Nanocomposite Powders," *Ceramics*, **7** [1] 11-20 (1992).
5. J. Heberlein, N. P. Rao, A. Neuman, T. Blum, N. Tymiak, P. H. McMurry, and S. L. Girshick, "Thermal Spraying of Nanostructured Coatings by Hypersonic Plasma Particle Deposition," *Thermal Spray*, Published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA (1997).
6. N. P. Rao, H. J. Lee, M. Kelkar, D. J. Hansen, J. V. R. Heberlein, P. H. McMurry, and S. L. Girshick, "Nanostructured Materials Produced by Hypersonic Plasma Particle Deposition," *Nanostruct. Mater.*, **9** 129-32 (1997).
7. N. P. Rao, N. Tymiak, J. Blum, A. Neuman, H. J. Lee, S. L. Girshick, P. H. McMurry, and J. Heberlein, "Hypersonic Plasma Particle Deposition of Nanostructured Silicon and Silicon Carbide," *J. Aerosol*, **29** [5/6] 707-20 (1998).
8. T. Yoshida, T. Tani, H. Nishimura, and K. Akashi, "Characterization of a Hybrid Plasma and its Application to Chemical Synthesis," *J. Appl. Phys.*, **54** [2] 640-46 (1983).
9. K. Eguchi, I. Y. Ko, T. Suguwara, H. J. Lee, and T. Yoshida, "Process Control for the Formation of Fine SiC in a Thermal Plasma Flame," *J. Jpn. Inst. Met.*, **53** [12] 1236-41 (1989).
10. H. J. Lee, K. Eguchi, and T. Yoshida, "Preparation of Ultrafine Si_3N_4 and $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{SiC}$ Mixed Powders in a Hybrid Plasma," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [11] 3356-62 (1990).
11. S.-S. Chang and S. O. Yoon, "Comparison of Blue Luminescence Between Spark-processed Photoluminescing Silicon and Ambient Air Aged Anodically Etched Porous Silicon," *The Kor. J. of Ceram.*, **2** [3] 137-41 (1996).
12. S.-S. Chang, S. O. Yoon, G. J. Choi, Y. Kawakami, and A. Sakai, "The Blue and Red Luminescences from Ambient Air Aged Porous Silicon," *The Kor. J. of Ceram.*, **4** [1] 28-32 (1998).
13. S.-H. Jeung, S.-M. Jeong, H.-S. Oh, and H.-L. Lee, "Thermal Annealing Effect on the Machining Damage for the Single Crystalline Silicon," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [8] 770-76 (2003).
14. Z. Sui, P. P. Leong, I. P. Herman, G. S. Higashi, and H. Temkin, "Raman Analysis of Light-emitting Porous Silicon," *Appl. Phys. Lett.*, **60** [17] 2086-88 (1992).
15. S. S. Chang, A. Sakai, and R. E. Hummel, "Luminescence Properties of Ambient Air Aged and Thermally Oxidized Porous Silicon," *Mater. Sci. Eng.*, **B64** 118-22 (1999).
16. S. S. Chang and G. A. Bowmaker, "Raman and Electron Paramagnetic Resonance Studies of Spark-processed Si and Ge," *Mater. Sci & Eng.*, **B95** 290-94 (2002).