크기 조절이 가능한 은 나노입자 형성을 위한 박막의 열처리 효과

이상훈 · 이태일 · 문경주 · 명재민[†]

연세대학교 신소재공학과 정보전자재료연구실

Formation of Size-controllable Ag Nanoparticles on Si Substrate by Annealing

Sang Hoon Lee, Tae Il Lee, Kyeong-Ju Moon and Jae Min Myoung[†]

Information and Electronic Materials Research Laboratory, Department of Materials Science and Engineering,
Yonsei University, 134 Shinchon-Dong, Seoul 120-749, Korea

(2013년 6월 14일 접수: 2013년 7월 16일 최종수정: 2013년 7월 18일 채택)

Abstract In order to produce size-controllable Ag nanoparticles and a nanomesh-patterned Si substrate, we introduce a rapid thermal annealing(RTA) method and a metal assisted chemical etching(MCE) process. Ag nanoparticles were self-organized from a thin Ag film on a Si substrate through the RTA process. The mean diameter of the nanoparticles was modulated by changing the thickness of the Ag film. Furthermore, we controlled the surface energy of the Si substrate by changing the Ar or H₂ ambient gas during the RTA process, and the modified surface energy was evaluated through water contact angle test. A smaller mean diameter of Ag nanoparticles was obtained under H₂ gas at RTA, compared to that under Ar, from the same thickness of Ag thin film. This result was observed by SEM and summarized by statistical analysis. The mechanism of this result was determined by the surface energy change caused by the chemical reaction between the Si substrate and H₂. The change of the surface energy affected on uniformity in the MCE process using Ag nanoparticles as catalyst. The nanoparticles formed under ambient Ar, having high surface energy, randomly moved in the lateral direction on the substrate even though the etching solution consisting of 10 % HF and 0.12 % H₂O₂ was cooled down to -20 °C to minimize thermal energy, which could act as the driving force of movement. On the other hand, the nanoparticles thermally treated under ambient H₂ had low surface energy as the surface of the Si substrate reacted with H₂. That's why the Ag nanoparticles could keep their pattern and vertically etch the Si substrate during MCE.

Key words Ag nanoparticles, thermal aggregation, Si nanoholes, Si substrate pattern.

1. 서 론

나노 물질들은 학술적, 산업적인 측면에서 주요 대상으로 조명되고 있다. 특히, 나노결정과 같이 물질의 크기에 의존하는 여러 특성들은 catalysis와 electronic, optical device, biological analysis등의 다양한 응용에 적용되고 있으며¹⁻³⁾ 균일한 분포의 나노입자들을 다양한 크기로 합성하는 것에 많은 관심이 집중이 되고 있다. 여러 나노 크기의 입자들 중에서 Ag와 Au와 같은 귀금속들에 대

한 연구가 활발히 진행되고 있고 이들의 입자들의 합성 방법은 chemical⁴⁾과 photochemical,⁵⁾ sonochemical⁶⁾ 등의 측면에서 이루어지고 있다. 특히 나노입자의 크기를 조절하는 방법으로 wet chemical method가 널리 이용되고 있다. 이 방법은 합성시간을 쉽게 조절하기 위해 낮은 농도의 금속과 많은 양의 stabilizer를 사용하여 나노입자들이 합성되는 시간을 늦춘다.⁷⁻¹⁰⁾ 그러나 화학적인 반응을 통하여 나노입자들을 합성하는데 기반을 두어 합성된 나노입자들의 크기를 조절하기 때문에 고도의 섬

[†]Corresponding author

E-Mail : jmmyoung@yonsei.ac.kr (J. M. Myoung, Yonsei Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

세한 기술들이 필요하다. 뿐만 아니라, 합성 후에 나노입자들을 정제하고 다양한 소자에 적용하기 위해서는 고르게 분산시킬 수 있는 기술이 추가적으로 필요하다. 나노입자들의 합성과정을 더욱 간단히 하고 정제, 분산과정을 생략하기 위해서는 기판 위에서 직접적으로 나노입자들을 형성할 수 있는 기술이 필요하다.

본 연구에서는 Ag 박막을 피라냐 세척을 통해 친수성의 표면 특성을 갖는 Si 기판 위에 증착하고, 간단한 열처리를 과정을 통해서 Si 기판 위에 Ag 나노입자를 직접 형성하는 과정에 대해서 연구하였다. 열처리 과정에서 사용되는 분위기 가스의 종류에 따라 나타나는 나노입자의 크기를 비교하였고, 분위기 가스가 열처리 과정에서 Si 기판 표면에 미치는 영향을 분석하였다. 특히 Si 기판의 표면 에너지의 변화가 Ag 나노입자를 촉매로 하여 Si 기판을 무전해 식각하는 과정에서 보이는 차이점을 관찰하였다.

2. 실험 방법

1.5 cm × 1.5 cm의 Si 기판(*p*-type, (100))을 15분간 피라냐 용액(H₂SO₄:H₂O₂ = 3 : 1(v : v))으로 세척하여 기판의 표면을 소수성을 띠도록 만들고 세척 후 잔여 피라냐 용액을 제거하기 위해 100 ml의 증류수에 10분간 두 번씩 초음파 세정, 질소 가스를 이용하여 기판을 건조시킨다. 피라냐 세척으로 형성된 Si 기판의 특성을 유지하기 위해 기판 세척 후 바로 evaporator에 로딩하고 3 × 10⁻⁶ torr까지 진공 상태를 유지한다. 이 기판 위에 e-beam evaporator를 이용하여 Ag를 다양한 두께의 층으로 형성하고 Rapid Thermal Annealing(RTA)을 통해 Si 기판 위에 증착된 Ag층을 열처리한다. RTA 과정에서 분위기를 Ar으로 유지하고 열처리 온도와 유지 시간을 다양하게 조절하여 Ag 나노입자의 크기와 형상을 비교하였다. 이 공정에서 분위기 기체의 유입 속도는 100 cc/min으로 고정하였다. RTA 공정에서 분위기를 H₂로 변경하고 그 외의 조건들을 통제하였을 때 Ag 나노입자들의 형상과 크기가 변하는 것을 Ar 분위기의 결과와 비교하였다. 서로 다른 결과를 보여주는 이유를 파악하기 위하여 두 시편의 접촉각을 측정하여 분석하였으며, 두 분위기 가스에 따른 표면 특성 변화를 현상적으로 비교하기 위하여 Ag를 이용한 Si 기판의 무전해 식각을 시행하였다. 식각 용액은 10%의 HF와 0.12%의 H₂O₂으로 제작하였으며, 영하 20 °C으로 냉각하였다. 이 용액에 Ar과 H₂ 분위기에서 각각 형성한 Ag 나노입자가 패터닝된 Si 기판 시편을 넣고 40초간 식각하여 그 결과를 SEM을 통하여 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

Si 기판 위에 Ag를 증착한 후 열처리를 하면 Si 기판과 Ag 계면과 Ag와 분위기 가스의 계면 분위기 가스와 Si 기판의 계면의 에너지들의 상관 관계에 의해서 막으로 증착되어 있던 Ag 층이 고립된 나노입자의 모양으로 형태를 바꾼다. 이 둘의 상관관계는 $\gamma_{Si-gas} = \gamma_{gas-Ag} \cos\theta + \gamma_{Si-Ag}$ (γ_{Si-gas} : Si 기판과 분위기 가스의 계면에너지, γ_{gas-Ag} : 분위기 가스와 Ag nanoparticle의 계면에너지, γ_{Si-Ag} : Si 기판과 Ag nanoparticle의 계면에너지, θ : 접촉각)로 표현된다. Ag와 Si 기판 계면의 에너지가 Ag가 단독으로 존재할 때의 표면 에너지 보다 높은 값을 가지기 때문에 RTA에서 공급된 에너지를 Ag의 표면 에너지를 최소화 시키는 데 사용되고 RTA 후 Ag의 표면을 최소화 하기 위해서는 반구체의 형태를 갖게 된다. RTA 후의 Ag 나노입자들의 모양은 단순한 계면 에너지들의 상관 관계에서만 이루어지는 것이 아니다. RTA 과정에서의 열처리 온도와 유지 시간에 따라 형상의 균일성이 변한다. Fig. 1(a)는 3 nm 두께로 Ag 박막을 증착하여 1 분간 열처리를 하였을 때 열처리 온도에 따른 나노입자의 모양을 관찰한 SEM 이미지이다. 본 연구에서는 200 °C부터 800 °C까지 200 °C 단위로 열처리 온도를 증가시켰다. 600 °C 미만의 온도에서는 열에 의한 에너지 공급이 부족하여 Ag 나노입자들이 균일하게 생성되지 않고 나노입자들이 고립되기 이전에 서로 뭉쳐져 있는 형상을 나타낸다. 그러나 600 °C 이상의 온도에서는 나노입자들이 충분히 분리되고 각각의 나노입자들이 원형에 가까운 경계를 나타낸다. 600 °C, 700 °C, 800 °C 세 조건에서 비슷한 결과를 나타내었으므로 비교적 낮은 온도에서 공정을 진행하기 위하여 600 °C를 최적 온도로 선택하여 연구를 진행하였다. RTA 후의 Ag 나노입자의 형상은 열처리 시간에도 영향을 받는다. Fig. 1(b)는 3 nm 두께의 Ag 박막을 600 °C로 열처리를 하였을 때 열처리 시간에 따른 결과를 나타낸 SEM 이미지들이다. 열처리 시간을 1분과 20분, 40분, 60분으로 가변하여 실험을 진행한 결과 1분의 열처리 시간 조건에서 가장 균일한 나노입자들의 분포를 보였다. 열처리 시간이 길어지면 공급되는 열 에너지가 증가하고 Ag 나노입자가 형성되는데 필요한 에너지 이상이 공급된다. 과잉의 열에너지는 이미 형성된 Ag 나노입자일 Si 기판 위에서 가로 방향으로 이동할 수 있는 에너지를 공급하게 되고, 인접한 Ag 나노입자끼리 재결합하는 현상을 유발한다. 그 결과 주변과 결합하지 않는 나노입자들은 작은 직경의 반구형을 유지하지만 결합한 나노입자들은 상대적으로 큰 직경을 갖는 반구형으로 재구성된다. 본 연구에서는 균일한 Ag 나노입자를 형성하고 그 크기를 조절하는데 목

Fig. 1. FESEM images of Ag nanoparticles formed through rapid thermal annealing (RTA) under Ar ambience on Si substrate. (a) The thickness of Ag thin film was fixed to 3 nm and annealing was conducted at 200 °C, 400 °C, 600 °C and 800 °C for 1 min. (b) The thickness of film was same as that of (a) and thermal aggregation was performed at 600 °C for various time from 1 min to 60 min.

Fig. 2. FESEM images of thermally aggregated Ag nanoparticles on Si substrate at 600 °C for 1 min with (a) 3 nm, (d) 5 nm, (e) 7 nm and (f) 9 nm in the thickness of Ag thin film. (b) It shows statistical distribution of Ag nanoparticles formed with 3 nm of Ag thin film. (c) The mean diameter of Ag nanoparticles linearly increased as the Ag thin film got thicker.

적이 있으므로 열처리 시간을 1분으로 최적화 하였다.

RTA 후에 생성되는 Ag 나노입자들의 크기는 초기의 e-beam evaporator로 증착 한 Ag 박막의 두께에 따라 달라진다. 쉽게 예상할 수 있듯이 Ag 박막의 두께가 증가할수록 형성되는 Ag 나노입자들의 직경은 증가한다. Fig. 2(a)와 (d), (e), (f)는 Ag 박막의 두께가 각각 3.5, 7, 9 nm일 때 RTA 이후 형성된 Ag 나노입자들의 SEM 이미지 이다. 이 중의 3 nm 두께의 박막에서 형성된 나노입자들의 통계 데이터는 Fig. 2(b)에 도표로 도시되었으며 17.69 nm의 평균 직경과 3.557 nm의 표준편차를 갖는 정규분포를 이루는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 2(c)

의 통계 데이터를 통해서 Ag 박막의 두께가 증가함에 따라 나노입자들의 크기가 선형적으로 증가함을 확인할 수 있다.

본 연구에서는 RTA과정에서 분위기 가스를 Ar과 H₂ 두 종류를 이용하여 결과를 비교하였다. 위에서 언급하였듯이 열처리 과정에서 Ag 박막이 나노입자로 구조가 바뀌는 이유는 기판과 Ag, 분위기 가스의 계면에너지들의 상관관계에 의한 것이다. 그렇기 때문에 분위기 가스의 종류를 바꾸면 이들간의 상관관계가 변하여 형성되는 Ag 나노입자의 크기가 변한다. 피라냐 세척을 한 Si기판은 표면에 얇은 산화막으로 인하여 친수성의 성질

을 나타낸다. 이 기판 위에 Ag 박막을 증착하고 Ar 분위기에서 열처리를 하게 되면 열처리 후 Ag 나노입자 사이에 노출된 Si기판의 표면은 그대로 친수성 성질을 유지한다. 그러나 H₂ 분위기에서 열처리를 할 경우, 열처리 과정에서 Ag는 나노입자로 구조가 변하는 과정에서 입자들 사이에 노출된 Si기판은 H₂ gas와 반응하게 된다.¹¹⁾ 이때의 Si 기판의 표면은 Ar 가스에서 열처리된 Si기판의 표면보다 낮은 에너지를 갖고 그 결과 Ag 나노입자들은 상대적으로 큰 접촉각을 이루게 된다. Fig. 3(a)와 (d)는 Ar 분위기와 H₂ 분위기에서 각각 열처리한 Si 기판과 증류수의 접촉각을 나타낸다. 이미지에서 확인할 수 있듯이 H₂ 분위기에서 열처리한 기판이 상대적으로 큰 각의 접촉각을 가지며 이는 더 낮은 표면에너지를 갖는다는 것을 의미한다. 이와 같은 이유로 동일한 두께의 Ag 박막을 증착한 시편을 각각의 분위기 가스 내에서 열처리하면 H₂ 분위기에서 열처리한 시편의 Ag 나노입자들이 더 작은 직경을 갖는 것을 알 수 있다. Fig. 3(b)와 (e)는 초기 8 nm 두께의 Ag 막을 증착한 시편을 각각 Ar과 H₂분위기에서 열처리한 결과를 촬영한 SEM 이미지이며, Fig. 3(c)와 (f)는 각각의 나노입자들의 통계 값들을 나타낸다. Ar 분위기에서 열처리한 시편은 평균

적으로 64.48 nm의 평균직경을 갖지만 H₂분위기의 시편은 46.47 nm로 더욱 작은 값을 갖는다. 이러한 경향은 3 nm 부터 10 nm 두께의 Ag 박막을 증착한 시편에서도 동일하게 나타난다. H₂에 의한 Si 기판의 표면 특성 변화는 무전해 식각과정에서도 관찰된다. 이 과정에서 사용된 식각 용액은 10 %의 HF와 0.12 %의 H₂O₂를 이용하여 총 50 ml을 제작하였고 영하 20 °C로 냉각시켰다. 용액 안에 Ar과 H₂ 분위기에서 각각 형성한 Ag 나노입자 패터된 Si기판을 넣고 40초간 식각 하였으며, 식각 반응식은 $\text{Si} + 6\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ 로 반응 도중에 Si는 산화된다. 이 과정에서 Ag 나노입자와 Si 기판의 경계에서는 H₂ 가스가 발생하여 Ag나노입자와 Si 기판 사이의 결합을 약화 시킨다. 식각 반응이 상온에서 이루어지는 경우 식각 과정에서 상온에 해당하는 열에너지가 Ag 나노입자에 전달되어 수직방향으로 식각되는 도중에 좌우로 움직일 수 있는 원동력이 된다. 이를 최소화하기 위해 식각 용액을 어는점에 가까운 최저 온도인 영하 20 °C로 냉각하여 사용하였다. 주변 환경에서 공급되는 열에너지를 최소화 하더라도 식각 과정에서 가로 방향으로 움직이는 것은 완벽하게 제어할 수는 없다. 특히 Ar분위기에서 열처리를 한 시편의 경우 노출되어 있

Fig. 3. (a, b) Contact angles on the Si surface after thermal annealing under Ar and H₂ ambience at 600 °C for 1 min. FESEM images of Ag nanoparticles formed with 8 nm in the thickness of thin film under (b) Ar and (e) H₂ ambience. (c) and (f) show the statistical distributions for each of them.

Fig. 4. (a, b) The verticality of the electroless etching was strongly influenced by the surface energy of Si substrate. (c) Ag nanoholes were linked each other due to lateral movement of Ag nanoparticles and narrow distance between nanoparticles. (d) A statistical size-comparison between the Ag nanoparticles and Si nano-holes.

는 Si 기판의 표면이 상대적으로 높은 에너지를 갖기 때문에 불안정한 상태이기 때문에 열에너지를 최소화하더라도 식각 과정에서 Ag 나노입자가 임의의 가로방향으로 이동하게 된다. 그러나 H_2 분위기에서 열처리를 한 시편의 경우는 노출된 Si 기판의 표면이 H_2 와의 반응으로 인해 상대적으로 낮은 안정한 에너지를 갖기 때문에 식각 과정에서 Ag 나노입자의 이동을 제한한다. 이 결과들은 Fig. 4에서에서 확인 할 수 있다. Ar 분위기 시편의 경우(Fig. 4(a)) 식각 후 생성된 공극을 통해 식각 도중에 Ag 나노입자가 횡방향으로 움직이지만 H_2 분위기 시편의 경우(Fig. 4(b))는 상대적으로 움직임이 제한되어 생성된 공극의 패턴이 Ag 나노입자들과 유사하다는 것을 알 수 있다. 그러나 나노입자들의 크기가 작아질수록 나노입자간의 간격 또한 줄어들기 때문에 6 nm 이하 두께의 Ag 박막으로 제작한 시편은 식각과정에서 근접한 나노입자들이 서로 결합하여 초기의 패턴이 유지되지 못한다(Fig. 4(c)). 즉, 7 nm 이상의 Ag 박막을 이용한 시편에서 초기의 Ag 나노입자와 식각 후 형성된 공극들이 유사한 평균직경과 표준 편차를 보인다. 7 nm 두께를 이용한 시편을 통해 얻은 공극은 평균 37.08 nm의 직경을 가지며, 9 nm 두께의 시편은 평균 55.19 nm의 직경을 갖는다. 무전해 식각을 통해 얻는 나노공극들은 식각 전의 나노입자들의 크기와 유사한 값들을 보이며, 나

노입자들과 같이 초기의 Ag 박막의 두께가 증가함에 따라 공극의 크기도 선형적으로 증가 한다는 것을 Fig. 4(d)의 통계데이터를 통해 확인 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 2차원의 Ag 박막을 이용하여 다양한 크기의 Ag 나노 입자를 형성하고 이를 이용하여 Si 기판을 패터닝하는 방법에 대하여 소개하였다. E-beam evaporator로 Si 기판 위에 증착한 Ag 박막의 두께를 증가시키면 RTA 처리 후에 생성되는 Ag 나노입자들의 평균 직경을 증가시킬 수 있다. RTA 과정에서 Ar를 분위기 가스로 사용하는 경우 Ag 박막이 Ag 나노입자로 형상이 변하는 과정에서 노출되는 Si 기판 표면이 높은 에너지를 갖게 된다. 그러나 H_2 가스를 이용하여 열처리를 하면 노출된 Si 기판이 H_2 가스와 반응하여 상대적으로 낮은 표면에너지를 갖게 된다. 이 결과 동일한 두께의 Ag 박막을 이용하여 열처리를 하더라도 H_2 가스를 이용한 시편이 Ar 가스를 이용한 시편보다 더 작은 직경의 Ag 나노입자를 갖는다. 표면 에너지의 변화는 Ag 나노입자를 촉매로 이용하는 무전해 식각 과정에서도 영향을 미친다. H_2 가스 분위기에서 열처리하여 더 낮은 표면 에너지를 갖게된 Si 기판은 식각 도중에 Ag 나노입자가 가

로방향으로 이동하는 것을 제한하며 그 결과 열처리 후 생성된 Ag 나노입자들과 동일한 패턴의 나노공극을 형성한다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단을 통해 교육과학기술부의 세계수준의 연구중심대학육성사업(WCU)으로부터 지원받아 수행되었습니다(R32-20031).

References

1. A. Henglein, J. Phys. Chem. **84**, 3461 (1980).
2. A. Majetich, J. O. Artman, M. E. McHenry, N. T. Nuhfer, S. W. Staley, Phys. Rev. B **48**, 16845 (1993).
3. J. J. Storhoff, R. Elghanian, R. C. Mucic, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, J. Am. Chem. Soc. **120**, 1959 (1998).
4. S. M. Heard, F. Grieser, C. G. Barraclough, J. V. Sanders, J. Colloid Interface Sci. **93**, 545 (1983).
5. Y. Yonezawa, T. Sato, M. Ohno, H. Hada, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **183**, 1559 (1987).
6. R. A. Salkar, P. Jeevanahdam, S. T. Aruna, Y. Koltypin, A. Gedanken, J. Mater. Chem. **9**, 1333 (1999).
7. M.O. Delcourt, N. Keghouche, J. Belloni, Nouv. J. Chim. **7**, 131 (1983).
8. C. H. Walker, J. V. St. John, P. Wisian-Neilson, J. Am. Chem. Soc. **123**, 3846 (2001).
9. C. Petit, P. Lixon, M. P. Pileni, J. Phys. Chem. **97**, 12974 (1993).
10. A. Taleb, C. Petit, M. P. Pileni, Chem. Mater. **9**, 950 (1997).
11. W. B. Choi, H. C. Kang, M. Y. Sung, Trans. Electr. Electron. Mater. **1**, 6 (2000).