

이 글에서는 플라즈마 및 이를 이용한 실리콘 기반 나노입자제조 기술에 대해서 소개한다.

플라즈마와 나노입자

플라즈마란?

플라즈마는 1879년 윌리엄 크룩스에 의해 방전관에서 처음 확인된 이래로 1928년 어빙 랭뮤어에 의해 전자와 이온이 분리된 상태로 균일하게 존재하는 물질을 ‘플라즈마’라고 지칭하면서 최초로 사용되었다. 흔히 물질은 이루고 있는 상태의 측면에서 보면 크게 고체, 액체 그리고 기체로 구분될 수 있다. 물질 중에서 가장 낮은 에너지 상태를 가지고 있는 고체에 열을 가하여 에너지를 받으면 액체가 되고 다시 열 에너지를 받으면 기체로의 전이가 이루어진다. 이는 열음을 냄비 안에 넣고 가스 레인지로 열을 가함으로써 자연스럽게 상태 전이를 관찰할 수 있다. 하지만 기체가 더 큰 열 또는 전기적 에너지를 받게 되면 상태 전이와는 다른 이온화 된 입자들이 만들어지게 된다. 집단행동으로 특정 지어지는 중성 입자와 전하를 띤 입자들(전자 또는 이온으로 이루어진)의 전기를 띤 중성 기체로 정의되는 제4의 물질 상태, 즉 우주의 99%를 차지하고 있는 플라즈마가 발생하게 되는 것이다.

나노입자의 중요성 및 한계

한편 나노입자는 크게 전자, 자기, 바이오, 에너지, 촉매 등의 산업분야에서 폭넓은 응용이 기대되고 있으나 제조 방법에 대한 기술 유출 우려, 요구되는 사양이 구체적이고 체계적으로 수립되지 못하면서 양산성 측면에서의 한계를 지니고 있다. 하지만 기존 벌크상태와는 다른 독특한 특징을 지니고 있기 때문에 미래의 핵심기술로서 균일한 나노입자의 합성 및 대량생산 공정으로의 확장 기술

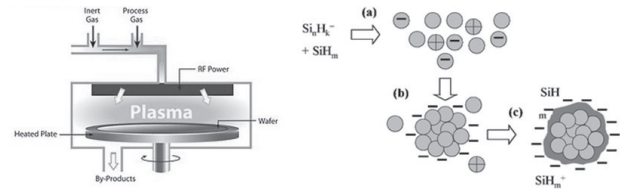


그림 1 (좌) RF 파워를 이용한 플라즈마 화학기상증착 반응기(Dow Corning 사의 그림 인용) (우) SiH₄ RF-플라즈마 내에서의 실리콘 나노입자 생성 메커니즘(W. W. Stoffels 등 The Royal Society of Chemistry 2008 Vol. 137, pp. 115-126 논문에서 인용)

확보를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

플라즈마에서 생성된 나노입자 연구의 중요성

플라즈마를 기반으로 한 나노입자 제조 시 공정 장비의 연속 사용이 가능하고 고주파 플라즈마의 경우 합성되는 챔버 내부에 전극이 존재하지 않아 불순물 유입을 제한할 수 있다. 또한 공정 가스를 바꿈으로써 금속, 산화물, 세라믹, 반도체 분말 등을 다목적으로 합성할 수 있으며 평균 입경 20~100nm 크기를 지니는 나노입자 제조가 가능하기 때문에 고부가가치 응용분야 적용에 매우 유리한 기술로 평가받고 있다. 한편 플라즈마에서 형성되는 나노입자의 경우 상반되는 관점에서 연구대상이 되어 왔다. 과거에는 저압 플라즈마를 이용한 반도체 공정 중 발생되어 소자 성능 저하 또는 불량을 유발하는 결함으로서의 나노입자 즉, 'killer defect' 를 최소화하거나 회피하는 방법에 대한 연구가 주로 이루어졌다. 하지만 나노입자가 가지는 특성이 부각되면서 나노플로팅게이트 메모리 또는 플라즈마 내 발

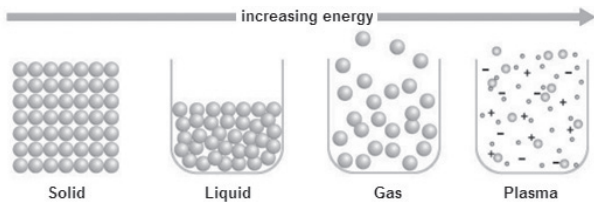


그림 2 에너지 증가에 따른 물질의 상변화 및 플라즈마의 발생(Advanced Plasma Solution 사의 그림 인용)

생하는 나노입자를 마스크로서 응용한 소자 패터닝 연구가 활발히 이루어지고 있다. 또한 최근에는 산업 현장에서 발생하는 여러 가지 폐기물(불량 실리콘 웨이퍼, 고순도 금속 조각 등)을 플라즈마의 높은 에너지를 이용해 증발시킨 후 급속냉각하는 과정을 통해 기능성 나노분말로 재합성함으로써 이차전지, 전자제품의 금속 배선, 또는 연마제로 재활용할 수 있는 응용 연구가 진행되었다. 한편 반도체 소자 공정 등에서 사용되는 저압 저온 플라즈마(low pressure cold plasma)는 다음과 같은 장점들을 지니고 있다.

- (1) 저온 플라즈마는 다른 기상법과 같이 전구체 가스로부터 곧바로 나노입자가 생성되어 대량생산이 가능하다.
- (2) 저온 플라즈마 반응기는 현재 박막증착 및 식각 등 주요 반도체 공정에서 널리 사용되고 있으므로 나노입자 제조 공정에 빨리 적용할 수 있다.
- (3) 플라즈마 내 입자는 이온보다 높은 이동도(mobility)를 가지는 전자에 의해 하전(discharge)이 된다.
- (4) 전자에 의해 하전된 나노입자는 플라즈마 내부에 가둘 수 있기 때문에 성장을 조절하기 쉽다. 따라서 플라즈마를 이용한 나노입자 제조 공정이 실제 산업 현장에서 적용되기 위해서는 나노입자의 성장 메커니즘과 입자 하전 메커니즘의 명확한 규명과 제어가 요구된다.

플라즈마 화학기상증착법(PECVD)을 이용한 실리콘 나노입자의 합성

나노입자 합성을 위한 공정변수
플라즈마에서 나노입자의 성장 메커니즘은 거의 밝혀

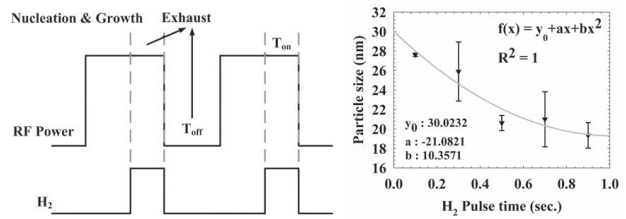


그림 3 (좌) H₂ pulse 에 따른 핵생성 및 나노입자의 성장 (우) H₂ pulse 시간에 대한 생성된 나노입자의 크기 변화 (C. Ahn 등 Thin Solid Films 2011, vol. 519, pp. 7086-7089 논문에서 인용)

지지 않는 실정이다. 특히 SiH₄ 플라즈마에서 나노입자 구조에 대한 연구가 약 20여 년 동안 진행되었지만 입자의 핵 생성이 라디칼을 포함하는 중성-중성 반응인지 아니면 음이온을 포함하는 이온-중성 반응인지에 대한 결론을 얻지 못하고 있다. 따라서 현재까지는 플라즈마에 대한 기초 이론을 바탕으로 진행된 실험적인 방법 및 수치해석 등의 경험적인 방법으로 나노입자의 기본적인 생성 메커니즘을 이해할 수밖에 없다. 한편, 일반적으로 PECVD를 이용한 나노입자 형성을 위해 고려되는 공정변수로는 공정온도, 공정 및 불활성 가스의 조성비, 가스유량, 공정압력, RF 파워 등이 있다. 이들 중 합성된 나노입자의 입경 분포에 가장 큰 영향을 미치는 공정 변수는 공정 압력과 RF 파워로 알려져 있다. 특히 공정 압력이 증가할수록 기체(가스) 원자 또는 분자 간 충돌하기까지의 평균거리로 나타내어지는 평균자유행로가 감소하므로 그만큼 전자가 가속되지 못하기 때문에 상대적으로 기체 분자의 이온화가 불완전하게 이루어진다는 것을 알 수 있다. 이는 나노입자 성장의 초기 단계인 핵생성을 위한 1차 입자(primary particle)가 상대적으로 크게 형성되기 때문에 응집된 나노입자의 크기가 낮은 공정 압력일 때 보다 증가한다는 것을 의미한다. 또한 공정압력은 이온화 된 플라즈마 중(이온, 전자, 라디칼 등)들의 밀도와 비례하기 때문에 1차 입자 표면에 흡착될 확률이 높기 때문에 상대적으로 큰 입경을 가지는 나노입자가 형성될 수 있다. 이와 비슷하게 RF 파워 또한 생성되는 나노입자의 입경 분포에 영향을 준다. RF 파워가 감소할수록 이온화 된 라디칼 및

전자의 속도가 줄어들고 보다 적은 충돌이 발생한다. 이는 공정 가스 분자의 분해를 완벽하지 않게 함으로써 1차 입자가 상대적으로 크게 형성되기 때문에 합성되는 나노입자의 크기가 증가하는 원인이 되고 SiH_4 를 공정가스로 이용하여 실리콘 나노입자를 형성할 시 완벽하게 분해되지 않은 기체 분자 내 H가 일부 포함되어 있어 실리콘 함량이 감소하는 결과가 나타난다.

H₂ 가스를 이용한 나노입자의 입경 제어

앞에서 설명한 것과 같이 공정압력과 RF 파워는 생성되는 나노입자의 입경분포에 영향을 미친다. 하지만 기본적인 플라즈마 공정 변수를 조절하는 대신 공정 가스를 추가로 주입함으로써 생성되는 입자의 특성을 변화시킬 수 있다. 특히 SiH_4 공정 가스를 이용한 실리콘 나노입자 합성 시 H₂ 가스를 희석하게 되면 분해된 H 원자는 실리콘 입자가 성장 하는 과정 중 표면에 존재하는 약한 Si-Si 결합을 제거(etching)하게 되고 이는 조밀하고 고순도를 지닌 실리콘 나노 입자로의 성장을 촉진시킴으로써 결정성을 증가시킬 수 있다. 또한 H₂ 가스를 일정한 주기(pulse)로 주입하게 되면 H₂ 분자가 Si-Si 불포화결합, 라디칼 또는 이온들에 의한 나노입자의 표면 성장을 방해함으로써 핵생성에 영향을 미치게 된다. 즉 H₂를 주입하는 시간이 길어지게 되면 생성되는 실리콘 나노입자의 크기는 감소하지만 H₂ 기체로부터 발생한 난류(turbulence)로 인해 입자간의 충돌이 증가하기 때문에 입자들끼리 뭉치는 응집현상이 발생할 수 있으므로 고품질의 단분산 된 나노입자를 얻기 위해서는 적절한 공정 변수 조절이 필요하다.

나노입자 합성 시 불활성 가스(Ar)의 역할

일반적으로 PECVD를 이용한 실리콘 나노입자의 합성 공정에서 불활성 가스인 헬륨(He) 또는 아르곤(Ar) 등 화학적으로 안정한 가스를 SiH_4 공정 가스와 함께 주입하게 되는데 이는 이차반응 확률을 감소하기 위한 완충가스로서 역할을 함으로써 안정된 플라즈마를 유지할 수 있도록 도와준다. 하지만 불활성 가스를 주입하는 가장 중요한

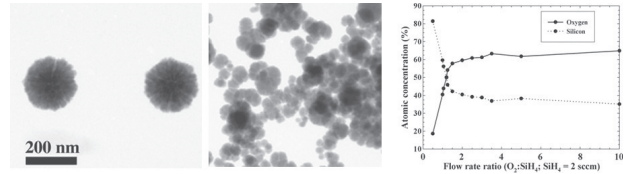


그림 4 (좌) 산소와 SiH_4 가스 비율(1, 10) 변화에 따른 합성된 산화실리콘의 크기 비교 (우) 가스 비율 변화에 따른 실리콘과 산소 원자의 비율(K. Kim 등 Thin Solid Film 2010, vol. 518, pp. 6547-6549 논문에서 인용)

이유는 효과적으로 SiH_4 가스의 분해를 도와주기 때문이다. Ar/ SiH_4 플라즈마 발생을 위해 RF 파워를 인가해 주게 되면 원자 간의 충돌로 불활성 가스(Ar)의 준안정 상태가 나타나게 되고 SiH_4 기체에 존재하는 분자(SiH_4) 또는 준안정 상태의 분자(SiH_3 , SiH_2 , SiH 등)와 상호작용 함으로써 들뜸 에너지를 상실하게 되는 소광(quenching)으로 인해 SiH_4 분해를 증가시킨다. 즉 불활성 기체는 준안정 상태에서 공정가스와 상호작용하여 이를 분해시키고 또다시 안정된 상태로 되돌아가 원자 간의 충돌을 일으켜 다시 준안정 상태가 됨으로써 연속적인 공정가스의 분해를 촉진하게 되는 것이다. 이렇게 분해된 화학종들끼리의 화학적 반응으로 인해 나노입자가 형성된다.

리튬이온 이차전지 응용을 위한 산화실리콘 (SiO_x) 나노입자의 합성

리튬이온 이차전지의 음극소재 개선

최근 에너지 소자에 대한 관심이 증가하면서 에너지를 효과적으로 발생 또는 저장할 수 있는 방법에 대한 연구가 활발하다. 리튬 이차전지는 휴대용 기기의 전원으로 널리 활용되고 있는데 음극 물질로 사용되고 있는 흑연의 경우 용량이 작고 충전 시 안전성 문제가 발생할 수 있어 흑연을 개질하기 위한 많은 연구를 진행하고 있다. 특히 실리콘 소재를 이용할 경우 충전 용량이 약 10배 정도 개선되는데 상용화된 순수 실리콘 나노입자의 경우 응집뿐 아니라 빠른 산화로 인해 이를 전극 재료로 응용할 시 성능 저하가 급속하게 진행된다. 따라서 PECVD를 이용해

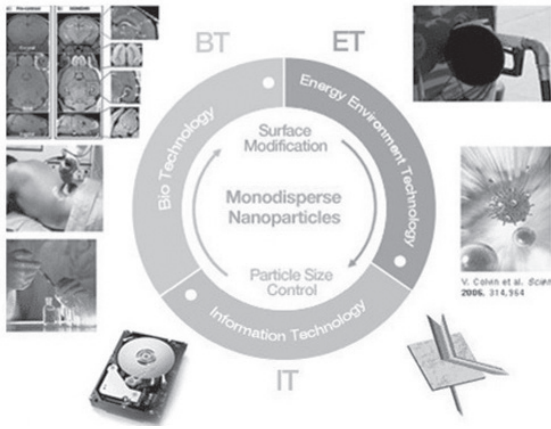


그림 5 나노입자의 다양한 응용 분야(한화케미칼 사의 그림 인용)

산화실리콘을 단분산된 형태로 대량 합성함으로써 실리콘 나노입자의 자연 산화를 지연시키고 음극 재료의 산화가 리튬이온 이차전지 성능에 미치는 영향에 대한 응용 연구를 진행할 수 있다.

PECVD를 이용한 SiO_x 나노입자의 합성

산화실리콘 입자 생성은 앞에서 설명한 실리콘 나노입자 합성 공정 조건에 산소 가스만 주입함으로써 나노입자의 크기 및 구조는 유지하는 반면 산소의 함유량만 변한 상태로 이루어진다. 한편 산소 가스와 SiH_4 가스의 비율이 1.5 이하일 때에는 합성된 산화실리콘 나노입자 내 산소 원자 비율이 가스 비율의 감소에 따라 현저하게 감소하지만 1.5 이상일 때에는 공급되는 산소의 유량이 증가하여도 거의 약 1:1.7의 비율을 가진 산화실리콘 나노입자가 합성된다. 한편 높은 유량의 SiH_4 가스가 공급될 시에 큰 입경을 가진 비화학양론 구성의 SiO_x 나노입자가 형성될 수 있는 반면, 낮은 SiH_4 가스 유량에서는 상용화된 산화실리콘(SiO_2) 입자와 거의 동일한 화학양론적 구성의 나노 크기 분포를 지닌 입자가 합성된다. 이는 SiH_4 가스의 유량이 산소 가스의 유량보다 높을 때는 Si-H 또는 Si-OH 반응이 플라즈마 내에서 주로 발생되기 때문이고 결국 실리콘 함유량이 높은 나노 입자가 형성된다. 이와 반대로 산소 가스의 유량이 더 높을 때는 Si-O-Si 또는 O-Si-O

반응이 주로 일어나게 되고 SiH_4 가스는 산소와의 우선적인 반응에 사용되었기 때문에 더 이상의 Si-H 또는 Si-OH 반응에 기여하지 않으므로 산소 함유량이 높은 산화실리콘 나노입자가 합성된다.

플라즈마 기반 나노입자 합성의 한계와 미래

앞에서 살펴 본 것과 같이 PECVD는 전기적 방전을 통해 주입된 기체 내의 화학반응을 일으켜 화학기상 증착물을 형성시키는 기술이다. PECVD는 플라즈마를 이용함으로써 저온에서 효과적인 나노입자의 형성이 가능한데 이는 온도와 무관하게 비선택적으로 공정 가스를 분해시키며 활성화가 이루어진다는 것을 의미한다. 이러한 비선택성은 열을 이용하는 화학기상증착법에서 하나 이상의 공정 가스를 사용할 때 공정 가스 종류에 따른 반응온도의 차이로 인해 원하는 조성을 지닌 나노입자를 얻기가 어렵다는 점에서 PECVD만이 가진 장점이라고 할 수 있다. 하지만 합성되는 나노입자의 절대적인 수능도가 적고 플라즈마 내에서의 반응 과정이 다양하여 수치해석하기 어렵기 때문에 정확한 합성 메커니즘을 파악하는 데 한계를 지니고 있다. 또한 저온에서 합성이 이루어지기 때문에 상대적으로 낮은 결정질의 나노입자가 생성되어 결정성을 높이기 위한 추가적인 소결 공정이 요구된다는 한계가 있다. 그럼에도 불구하고 반도체 미세공정 전환으로 공정 단계 수가 증가함에 따라 PECVD에 대한 수요가 늘어나고 있어 진보된 플라즈마 기반의 공정 연구가 요구되고 있다. 또한 기존 벌크 상태의 소재와 달리 나노입자만이 지닐 수 있는 고유한 특성을 이용한 응용분야의 개척으로 인해 균일한 결정질 나노입자의 합성공정 및 대량생산 공정으로의 확장 기술이 필요하다. 따라서 플라즈마 기반의 나노입자 합성 공정에 대한 정확한 메커니즘 규명은 반드시 해결해야 할 과제로 남아 있다.