

4H-SiC기판 위의 자기구조화된 Ag/Ti 나노입자 제어를 위한 열처리 분석

Annealing Effect on controlling Self-Organized Ag/Ti Nanoparticles on 4H-SiC Substrate

김소망*, 오종민*, 구상모**

So-Mang Kim*, Jong-Min OH*, Sang-Mo Koo**

Abstract

The effect of varying thickness of Ag/Ti metal bilayer and annealing time have investigated for controlling self-organized nanoparticles (NPs) on 4H-SiC substrate. In addition, Glass and Si substrate which have different surface energy from SiC were fabricated for analyzing interaction of agglomeration. The results of FE-SEM indicated the different formation behaviors of NPs in various ranges of fabrication condition. The surface energy was measured by using a Contact Angle Analyzer. The formation of network-like NPs was observed on Glass and 4H-SiC, respectively, whereas it was not the case on Si substrates. It has been found that the size of NPs increases with decreasing surface energy, due to particle size-dependent hydrophilic properties of substrates. The different formation behavior was explained by using Young's equation for the contact angles between the metal and different substrates.

요 약

본 연구에서는 4H-SiC(0001)기판 위에서 형성되는 나노구조화를 제어하기 위해 상지층과 하지층으로 구성된 이중층 금속을 증착하고 두께, 열처리 시간을 변화하였다. 또한 표면에너지와 응집현상의 상관관계를 분석하기 위해 SiC와는 다른 표면에너지를 갖는 Glass와 Si기판에도 같은 조건으로 실험하였다. FE-SEM을 통하여 금속이 나노구조화를 형성하는 두께가 Ag=20nm, Ti=2nm임을 확인 했으며 두께가 두꺼울 수록 나노 입자가 형성되지 않았다. 세기판의 표면에너지를 구하기 위해 접촉각 측정기를 통해 정접촉각법으로 측정하였다. 그 결과 표면에너지 값이 가장 높은 Glass(53.89 mN/m) 기판에서 나노 입자가 가장 고르게 분포된 형태를 보였으며 SiC(41.13 mN/m)에서 나노구조화 되는 양상을 보였고, Si(32.96 mN/m)에서는 NPs 형성이 되지 않았다. 표면에너지가 작을수록 나노 입자 형성이 고르게 분포되는 현상을 Young equation으로 분석하였다.

Key words : 4H-SiC, self-organization, nanoparticles, surface energy, metal annealing, contact angle

* Dept. of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University

★ Corresponding author

e-mail: smkoo@kw.ac.kr; tel: 02-940-5763

※ Acknowledgment : This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Science, ICT and Future Planning (2015R1D1A1A01056596, 2015K1A3A1A59074209), Institute for Information & communications Technology Promotion (IITP) grant funded by the Korea government (MSIP)(No. B0132-15-1006) and by a Research Grant from Kwangwoon University in 2016.

Manuscript received Apr, 26, 2016; revised Jun, 21, 2016 ; accepted Jun, 23, 2016

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.

I. 서론

현재 전력반도체 및 바이오산업에서는 탄화규소 (SiC)를 기반으로 하는 소자에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 기존 규소(Si) 기반의 소자는 에너지 밴드갭과 임계 전계가 낮은 단점으로 인해 Si보다 3배 넓은 밴드갭(3.26eV)을 가지는 SiC 물질로 대체하기 위한 연구가 활발하다. 특히 SiC는 고온에서의 동작이 가능하고 높은 임계 전계(2.2×10^6 V/cm), 이동도($900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) 및 우수한 열전도도(4.9 W/Kcm)라는 특성을 가지기 때문에 자동차사업, 바이오 등 다양한 분야로의 적용이 유리한 물질이다. [1],[2]

전력반도체 소자에서 나노입자는 반도체와 금속 간의 쇼트키 장벽을 완화시켜주기 때문에 소자의 스위칭 개선으로서 많이 연구된다. 또한 나노입자는 용액 중에 분산되었을 때 입자의 크기에 따라서 서로 다른 최대 흡수 파장을 지니기 때문에 바이오 분야에서도 유용하게 사용될 수 있는 장점이 있다. [3]

Bottom-up 공정은 포토리소그래피 공정을 생략하기 때문에 공정 단가를 낮추고 공정이 간단할

뿐 아니라, 대 면적 공정이 가능하다는 장점이 있어 top-down 공정에 비해 저가 양산이 가능할 수 있다. 공정 단가가 경쟁의 핵심으로 대두되는 현재, 나노입자의 자기구조화에 관한 연구는 필수적이며 가장 핵심이 되는 연구 분야라 할 수 있다. [4],[5]

따라서 본 연구에서는 bottom-up 공정을 이용한 자기 구조화되는 나노입자의 응집현상을 제어하고자 하였다. 열처리 시간 및 기판 별 표면에너지에 따른 응집현상을 Young's equation을 이용하여 분석하였다.

II. 본론

1. 실험 방법

4H-SiC (0001) 기판 위에 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 Ti, Ag로 이루어진 금속 이중층을 증착하였다. 2×10^{-7} Torr이하의 초기 진공도에서 실험을 진행하였으며, 구동가스로는 Ar을 사용하였고 물질과 기판 사이의 간격은 약 100mm

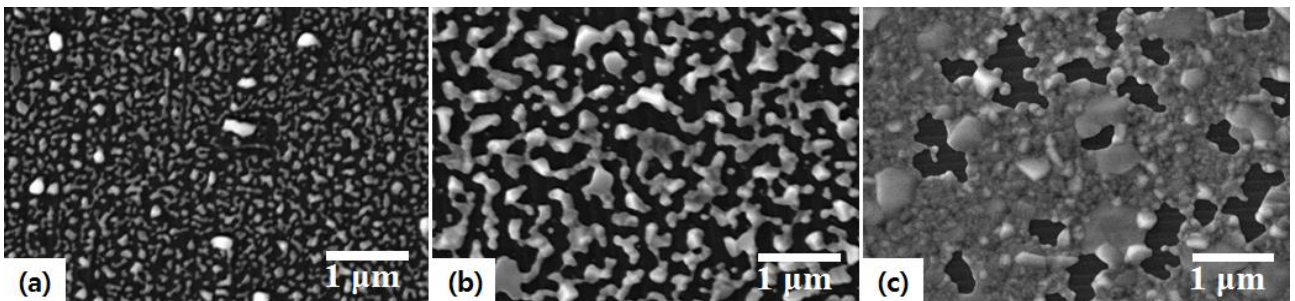


Fig. 1. The FE-SEM image of Ag (d_{Ag} nm)/Ti (2nm)/4H-SiC according to various Ag thickness of (a) 10 nm, (b) 20 nm, (c) 30 nm

그림 1. 4H-SiC 기판 위에 Ag/Ti 이중층 금속 증착하여 열처리 된 나노입자 FE-SEM 이미지

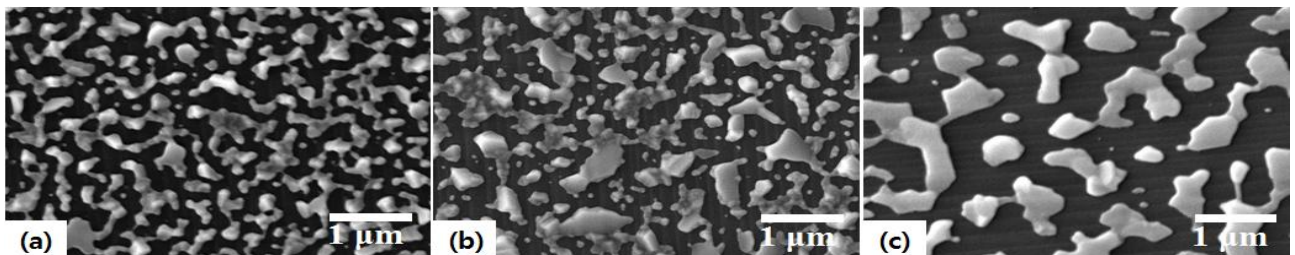


Fig. 2. The FE-SEM image of Ag (20 nm)/Ti (2 nm)/4H-SiC according to various annealing time of (a) 4 h, (b) 6 h, (c) 8 h

그림 2. 4H-SiC 기판 위에 Ag/Ti 이중층 금속 증착하여 열처리 조건에 따른 나노입자 이미지

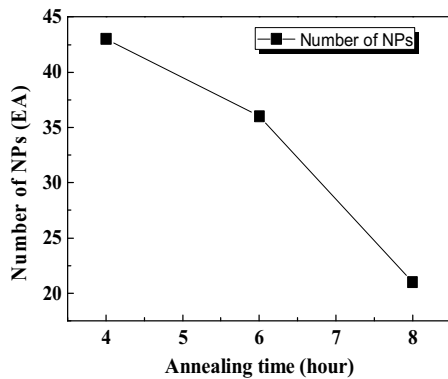


Fig. 3. NPs size of Ag (20nm)/Ti (2nm) on 4H-SiC annealed 4 ~ 8hours

그림 3. 4 ~ 8 시간 열처리 된 Ag (20nm)/Ti (2nm)의 나노입자 크기

로 하였다. 이중층의 두께는 Ti = 2nm, Ag = 10 ~ 30nm로 제작하였다.

모든 시료는 350 °C, 2 X 10⁻⁶ Torr 이하의 진공상태에서 열처리를 하였다. 먼저 상지층(Ag)의 적절한 두께를 파악하기 위해 각각 10, 20, 30nm로 증착을 하여 위와 같은 조건에서 열처리를 하였다. 그 결과 20nm일 때 나노 입자가 형성됨을 확인하였다. 그 후 열처리의 시간에 따른 나노 입자 형성 변화를 보기 위해 같은 조건에서 각각 4, 6, 8 시간 별로 열처리 하였고 그 결과 4시간일 때 나노 구조화 형성이 이루어졌다. 이를 표면에너지로 분석하기 위해 Si, Glass 기판에서의 나노 입자 응집 현상도 확인하였다. 기판 별 표면에너지는 접촉각 측정기(Contact Angle Analyzer - Phoenix 300)를 이용하여 정접촉각법(static contact angle method)으로 측정하였다.

2. 결과 및 고찰

그림. 1 은 상지층의 적절한 증착 두께를 찾기 위해 Ag/Ti (d_{Ag} = 10, 20, 30nm/d_{Ti} = 2nm) 로 증착하여 열처리 한 결과이다. Ag의 두께가 (a) 10nm일 때는 부분적으로 나노입자 형성이 되지 않았으며 (c) 30nm일 때는 입자들이 서로 분리 되지 않았다. (b) 20nm일 때 나노입자간의 자기 구조가 형성됨을 확인 하였다. 그 후 열처리 시간에 따른 나노입자 형성 변화를 보기 위해 같은 조건에서 열처리의 시간을 각각 4, 6, 8 시간으로 변화하여 실험하였다. 제작한 시료의 나노입자 응

집 결과를 그림. 2에 나타내었다. FE-SEM 측정기로 5만 배율 확대하여 분석한 결과 8시간 열처리한 시료에서는 입자의 크기가 약 1µm까지 증가 하였다.

그림. 3은 열처리 시간에 따른 나노입자의 개수를 나타낸 그래프이다. 열처리 시간이 길어질수록 나노입자의 개수가 줄어드는 것을 확인하였다. 그림. 4는 접촉각 측정기로 측정 시 각 기관 위에서의 액체 친수성(a) ~ (c)과 각각의 기관 위에 같은 조건의 금속을 증착한 후 열처리하여 응집된 나노입자(d) ~ (f)를 나타낸 이미지다. Glass 기판 위에 형성된 나노입자는 약 100nm의 크기로 나노 입자를 형성하고 있었으며 Si에서의 형성 크기는 약 1µm이상으로 나노입자라 볼 수 없었고 SiC기판 위의 나노입자는 나노구조화를 형성하고 있었다. 각 기관마다 다른 양상을 보이는 이유를 분석하기 위해 기관마다의 표면에너지를 측정하였다. 접촉각 측정기 장비로 각 기관의 접촉각을 측정한 후 식(1)인 Young equation을 통하여 각 기관의 표면에너지를 구하였다. 그 결과 Glass와 SiC, 및 Si 순서대로 53.89, 41.13, 32.96 mN/m 값의 표면에너지를 나타냈다.

그림. 5는 SiC와 Si 그리고 Glass 기판의 표면에너지와 나노입자의 크기를 나타내는 그래프이다. 표면에너지가 높을수록 나노입자의 크기가 작아짐을 확인할 수 있는데 기관의 표면에너지가 크면 기관 위 액체의 접촉각이 낮아지며, 이는 기관 위의 액체가 이루는 친수성이 높기 때문이다. 따라서 기관 열처리 시 나노입자들이 작은 크기로 고르게 분포하는 상황과 관련이 깊다.

$$\cos\theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma^{sv}}{\gamma^{lv}}} e^{-\beta(\gamma^{lv} - \gamma^{sv})^2} \quad (1)$$

III 결론

SiC위에 Ag/Ti 증착 후 증착 두께 및 열처리 조건에 따른 나노입자 형성을 분석하였다. 그 결과 두께 Ti = 2nm, Ag = 20, 350 °C 온도에서 4 시간 열처리하였을 때 나노구조화가 형성됨을 확인하였다. 이에 대한 표면에너지의 영향을 알아보기 위해 Si, Glass 기판에서의 나노 입자 응집 현상을 확인하여 분석하였다. 그 결과 나노입자의 형성은 증착되는 물질과 기판 사이에 존재하는

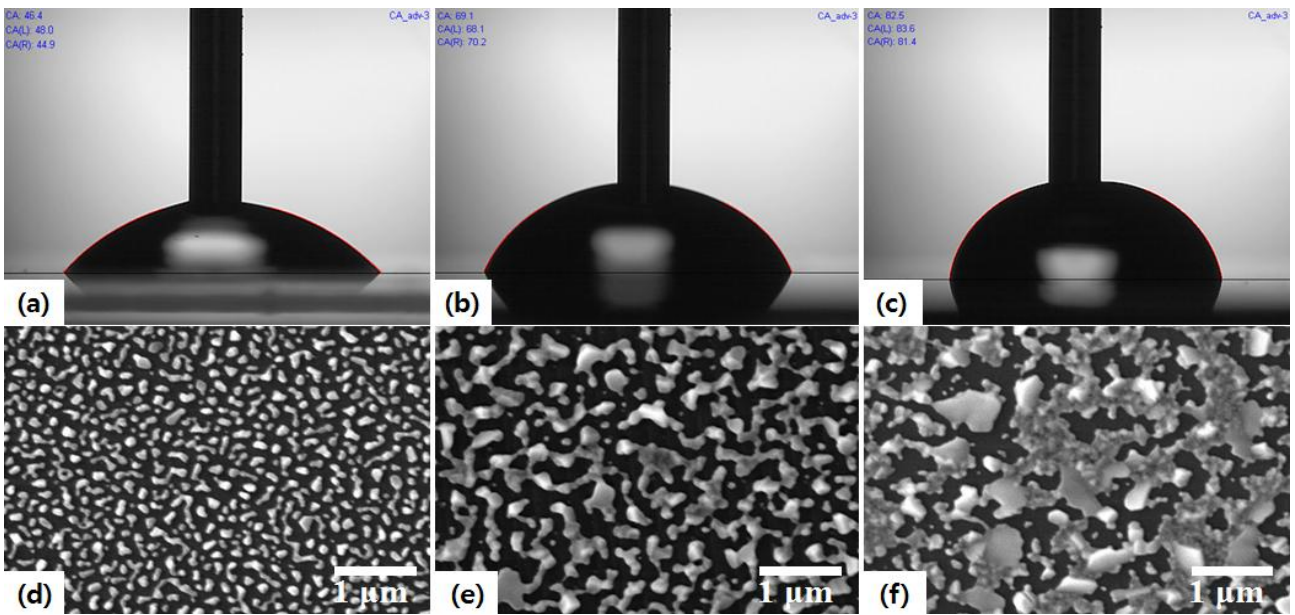


Fig. 4. The image of hydrophilicity according to each surface energy of (a) Glass, (b) SiC (c) Si and FE-SEM image of Ag (20 nm)/Ti (2 nm)/ (d) Glass, (e) SiC, (f) Si

그림 4. 각 기판 별 표면에너지 측정 (a) ~ (c)과 기판에 따른 나노입자 형성 이미지 (d) ~ (f)

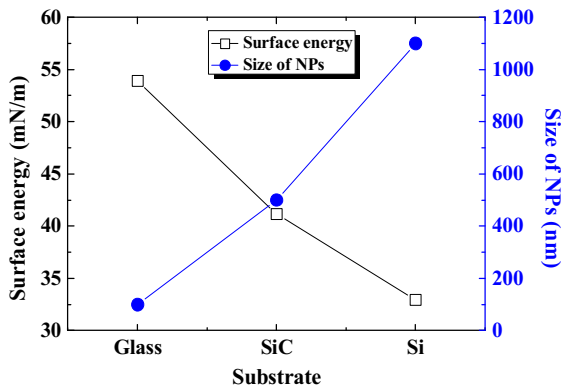


Fig. 5. Surface energy and NPs size of Ag (20nm)/Ti (2nm) on (a) Glass, (b) SiC, (c) Si

그림 5. (a) Glass, (b) SiC, (c) Si 기판에 따른 표면 에너지와 Ag (20nm)/Ti (2nm) 나노입자 크기

표면에너지에 따라 서로 접촉되는 각이 달라지며, 이는 나노입자가 응집되는 데에 큰 영향을 준다는 사실을 확인하였다. 표면에너지가 가장 큰 Glass기판에서 나노입자 형성이 가장 고르게 분포되었으며 표면에너지가 가장 작은 Si기판에서의 나노입자는 형성되지 못하였고 Glass보다 작고 Si보다 큰 표면에너지를 갖는 SiC 기판 위에서 나노구조화를 형성하는 것을 확인하였다. 따라서 본

결과는 추후 나노입자와 관련된 실험 및 SiC기판 상 금속 나노구조 구현의 기반 연구가 될 수 있을 것이다.

References

[1] Liu X, Luo Z, Han S, Tang T and Zhang C “Band engineering of carbon nanotube field-effect transistors via selected area chemical gating”, Appl Phys Lett, vol.86, no.24, 2005

[2] Mohit Bhatnagar and B. Jayant Baliga, “Comparison of 6H-SiC, 3C-SiC, and Si for Power Devices”, IEEE Transactions on Electron devices, vol.40, no.3, March 1993

[3] Rongchao Jin, Guosheng Wu, Zhi Li, Chad A. Mirkin, and George C. Schatz, “What controls the melting properties of DNA-Linked Gold Nanoparticle Assemblies?”, J. AM. CHEM. SOC., vol.125, no.6, 2003

[4] Trent H. Galow, Ulf Drechsler, Jarrod A. Hanson and Vincent M. Rotello, *Highly reactive heterogeneous Heck and hydrogenation catalysts constructed through bottom-up nanoparticle self-assembly*, Chemical Communications, 2002

[5] Taeseop Lee and Sang Mo Koo, “Electrical characteristics of 4H-SiC MIS Capacitors With Ni/CNT/SiO₂ Structure”, IKEEE, vol.18, no.4, 2014