

화학증착공정에서의 박막, 나노와이어, 나노튜브 성장의 새로운 이해: 하전된 나노입자 이론

글 _ 이동권, 황능문 || 서울대학교 재료공학부
nmhwang@snu.ac.kr

1. 서 론

기상 박막증착 방법은 크게 Chemical Vapor Deposition (CVD)법과 Physical Vapor Deposition(PVD)법으로 나눌 수 있다. CVD법은 화학적으로 가스를 분해시켜 물질을 증착하는 방법이고 PVD법은 물리적으로 물질을 증발시켜 증착하는 방법이다. 일반적으로 CVD법과 PVD법에서 박막은 원자 또는 분자에 의해서 증착된다고 알려져 있다. 즉, 기상의 원자가 박막 표면에 흡착된 후 불안정한 상태로 표면(terrace) 위를 돌아다니다가 ledge 또는 kink에 도달하면 안정한 원자 결합을 이루어 증착된다는 소위 terrace-ledge-kink(TLK) 모델로 설명하고 있다.¹⁾

하지만 실제 박막공정에서는 이러한 원자에 의한 결정 성장 이론으로 설명할 수 없는 많은 현상들이 나타난다. 한 예로 저압 CVD법에 의한 다이아몬드 박막합성공정을 들 수 있다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 일반적인 다이아몬드 증착 조건에서 Si 기판 위에는 다이아몬드가 잘 증착되지만 바로 옆에 놓인 Fe 기판 위에는 다이아몬드 대신 soot가 쌓인다.²⁾ Soot는 숯이나 연필의 성분인 흑연이 수북하게 쌓인 상태를 말하며 손으로 문지르면 흑연이 손에 묻어 나올 정도로 약하게 결합되어 있다. 원자에 의해서 증착되는 경우에는 증착물이 원자 결합을 형성하므로 soot와 같이 약한 결합력을 갖는 물질이 증착될 수

없다. 따라서 저압 다이아몬드 CVD 공정에서 Fe 기판 위에 soot가 생성되는 현상은 원자나 분자에 의해 증착된다는 종전의 TLK 모델로 설명할 수 없다.

Fig. 1에서와 같이 왜 같은 조건에서 Si 기판에는 다이아몬드가 증착되고 Fe 기판에는 soot가 쌓이는지에 대해서 더 자세히 분석을 해보면 이 현상을 이해하기가 대단히 힘들다는 것을 알게 된다. 즉, soot는 명백히 기상에서 생성된 나노입자가 무작위적인 브라운 운동에 의하여 생긴 다공질의 불규칙한 구조이다. 그런데 이러한 구조가 Si 기판 위에서는 다이아몬드가 성장하는 동일한 조건에서 형성된다는 것이다. 따라서 이러한 Fe 기판 위에서의 soot 형성기구를 이해하면 Si 기판 위에서의 다이아몬드 형성기구를 이해하는데 결정적인 단서를 얻을 수 있는 것이다. 화학증착공정에서 생성되는 다이아몬드 박막을 포함한 각종 박막 그리고 나노와이어와 나노튜브와 같은 다양한 나노구조체 성장의 주된 증착원이 기상에서 생성

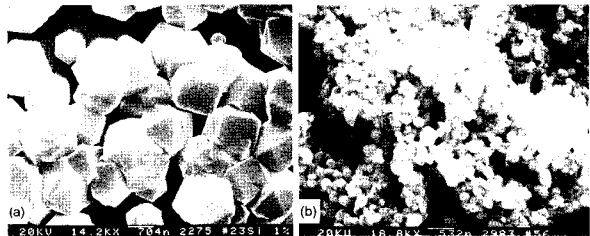


Fig. 1. 기판 종류에 따른 증착거동 차이 (a) Si 기판 위에 증착된 다이아몬드 (b) Fe 기판 위에 쌓인 탄소 soot.

된 하전된 나노입자라는 “하전된 나노입자 이론”은^{2,3)} 바로 Fig. 1의 수수께끼 같은 결과를 오랜 기간의 상세한 분석을 통하여 이해함으로써 얻어졌다.

하전된 나노입자 이론은^{2,3)} 화학증착공정 중에 기상에서 전기적으로 하전된 나노입자들이 먼저 생성되고 이 나노입자들이 증착되어 박막이 성장한다는 이론이다. 이론에 의하면 하전된 나노입자가 증착될 때 기판에 의해 하전이 쉽게 해소되면 입자들간에 반데르발스 인력이 우세하게 되어 콜로이드의 flocculation 현상처럼 무작위적인 브라운 운동을 하면서 증착되어 soot와 같이 약한 결합을 갖는 구조를 만든다. 반면에 기판에서 입자의 하전이 유지되는 경우에는 입자와 입자간 혹은 성장 표면간의 전기적 척력이 작용하여 입자가 무작위적으로 떨어지지 못하고 콜로이드의 deflocculation 현상처럼 규칙적인 자기조립(self-assembly)이 일어나서 다이아몬드와 같이 완벽한 박막으로 성장한다고 설명하고 있다. 이러한 새로운 하전된 나노입자에 의한 박막성장이론과 관련하여 Sunagawa⁴⁾, Samotoin⁵⁾ 그리고 Takamura⁶⁾ 등도 박막증착 단위가 원자나 분자가 아닌 나노입자라고 보고하였지만 이러한 박막 성장에 대한 새로운 패러다임은 종전의 개념과 양립할 수 없기 때문에 박막분야나 결정성장분야에서 거의 주목을 받지 못하였다. 본 고에서는 박막공정에서 생성되는 하전된 나노입자의 관찰 및 증착거동을 살펴보고 기존의 이론으로 설명할 수 없었던 현상들을 새로운 이론으로 어떻게 이해할 수 있는지에 대해서 소개하겠다.

2 박막증착공정 중에 생성되는 하전된 나노입자의 관찰

박막공정에서 기상에 하전된 나노입자가 존재한다는 사실은 Fe 기판에 쌓인 soot의 관찰로부터 알게 되었다. Soot는 소위 연소가 일어날 때 흔히 발생한다. 따라서 연소나 화염을 연구하는 분야에서는 이미 soot의 생성 원리에 관해서 많은 연구가 진행되었는데 특히 Homann 그룹에 의해 심도 깊게 연구되었다.^{7,8)} 이에 따르면 화염속에서 하전된 나노입자들이 많이 생기고 이 입자들이

전하를 잃고 중성화되어 무작위로 달라붙어서 soot를 형성한다고 한다. 연소나 화염을 연구하는 분야에서 관찰되는 soot의 구조는 Fig. 1의 Fe 기판 위에서 관찰된 soot의 구조와 동일하다. 따라서 Fe 기판에 soot가 쌓인 결과로부터 다이아몬드 공정에서도 기상에 하전된 나노입자가 존재할 수 있다는 가능성을 유추할 수 있다.

하전된 나노입자의 관찰 방법은 크게 두 가지가 있다. 첫째는 나노입자가 하전되었다는 사실을 이용하여 증착 위치에서 전기적 신호를 측정하여 확인하는 방법이고 둘째는 실제 나노입자를 포획하여 TEM을 이용해 관찰하는 방법이다. 포획법은 기상에 존재하는 나노입자를 직접적으로 확인할 수 있지만 입자의 크기 및 개수 분포를 알 수는 없다. 반면에 전기적 신호측정 방법은 간접적이지만 에너지 분석을 통해 기상에 존재하는 하전된 나노입자들의 개수 및 크기를 계산할 수 있다. 따라서 두 가지 방법을 모두 사용해야만 전체적인 양상을 제대로 파악할 수 있다.

Differential Pumping이 가능한 증착장비에 에너지 분석장치를 설치하면 하전된 나노입자가 존재할 경우 전기적 신호를 측정할 다음 에너지 분석을 통하여 하전된 나노입자들의 질량 분포를 구할 수 있다. Fig. 2는 이러한 에너지 분석장치를 이용하여 Hot-Wire CVD(HW-CVD) 저압 다이아몬드 공정에서 측정된 하전된 탄소 나노입자의 질량 분포를 보여주고 있다.⁹⁾ 결과를 보면 다이아몬드 공정 중에는 기상에 주로 음으로 하전된 나노입자가 존재하는 것을 알 수 있다. 또한 메탄의 농도가 1%, 1.5%로 적은 경우에는 하전된 나노입자가 수백 개의 탄소 원자로 이루어져 있는 반면 메탄의 농도가 3%, 5%로 많은 경우에는 탄소 원자가 1000개 이상인 입자도 다량 존재함을 알 수 있다. 메탄의 농도가 높을수록 기상에 석출되는 탄소의 양이 증가하여 생성되는 나노입자의 크기도 커진다. 가스의 농도에 따라 나노입자의 크기가 변하는데 입자 크기는 박막이 epitaxy로 성장할지 grain boundary를 형성하며 성장할지를 결정하는 중요한 요인이다. 이에 관해서는 박막성장 부분에서 살펴보겠다. 전기 신호를 측정하여 간접적으로 나노입자의 존재를 확인할 수 있었다.

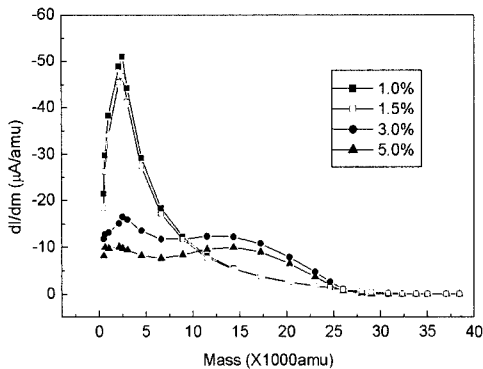


Fig. 2. HW-CVD를 이용한 저압 다이아몬드 증착공정에서 메탄의 농도 변화에 따른 음으로 하전된 나노입자의 질량 분포

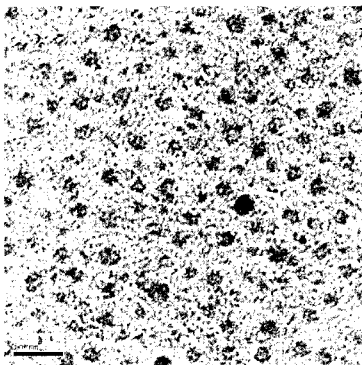


Fig. 3. 실리콘 증착공정 중에 기상에서 포획한 실리콘 나노입자.

기상에 하전된 나노입자를 직접 확인하기 위해서는 TEM grid로 나노입자를 포획하여 관찰해야 된다. Fig. 3은 HW-CVD 실리콘 증착공정에서 포획된 실리콘 나노입자의 TEM 사진이다.¹⁰⁾ 기상에 약 2 ~ 3 nm 크기의 실리콘 나노입자가 존재한다는 것을 알 수 있다. 같은 방법을 이용하여 다이아몬드¹¹⁾와 지르코니아¹²⁾ CVD 증착공정에서도 기상에 존재하는 나노입자를 확인할 수 있다. 포획법을 통해 박막공정에서 기상에 나노입자가 존재함이 명백히 밝혀졌다. 추가적으로 전기장을 걸어서 포획을 하면 나노입자를 선택적으로 포획할 수 있다. 예를 들어 음으로 전기장을 걸어주면 음으로 하전된 입자는 척력에 의해 밀려나고 양으로 하전된 입자는 인력에 의해 끌려와서 이곳에서 포획을 하면 주로 양으로 하전된 입자를 관찰할 수 있다. 물론 중성 입자는 전기장의 영향을 받지 않기 때문에 이 방법으로 중성 입자를 걸러낼 수는 없다. 여기서 전기장을 걸어주는 방법은 하전된 나노입자의 증

착거동을 인위적으로 바꿀 수 있는 강력한 방법으로 앞으로 중요한 박막기술로 연구될 것으로 예상된다. 이상에서 기상에 하전된 나노입자의 관찰 결과를 살펴보았다.

3. 나노입자의 생성 및 하전 원리

하전된 나노입자에 의한 결정성장 이론의 핵심은 증착 단위가 나노입자라는 것과 그 입자가 하전되어 있다는 점이다. 입자 크기가 나노 단위이고 하전까지 되어 있기 때문에 증착거동이 매우 복잡하다. 이 때문에 원자에 의한 결정성장 이론으로는 이해할 수 없는 독특한 증착 현상들이 많이 발생하게 된다. 그럼 기상의 나노입자는 박막공정에서 어떻게 생성이 될까? 그리고 왜 중성이 아닌 하전된 상태로 존재하게 되는가? 이번 장에서는 이러한 하전된 나노입자의 생성 및 하전 원리에 대해서 살펴보겠다.

먼저 나노입자의 생성 원리를 살펴보면 기상에 나노입자가 생성되기 위해서는 과포화에 의해서 기상에서 응축이 일어나야 한다. 과포화란 어떤 물질이 기상에 수용될 수 있는 한계(포화상태)를 넘어서 과도하게 들어있는 상태를 말한다. 따라서 기상에서 물질이 과포화 상태에 있으면 고체 또는 액체로 응축되려고 한다. 과포화 정도가 클수록 응축되려는 정도도 강해진다. 과포화 정도가 어느 한계 이상 커지면 기상에서 응축이 일어나서 나노입자가 생성된다. Adachi그룹의 연구에 의하면 기상에 과포화 정도가 약해서 나노입자가 생성되지 못하는 조건에서는 박막이 거의 증착되지 않는다고 한다.^{13, 14)} 과포화도가 충분해서 나노입자가 만들어질 때 비로소 증착이 일어난다. 이로부터 나노입자가 생성되어야만 박막증착이 일어난다는 것을 알 수 있다. 결국 박막이 증착된다는 현상은 과포화가 충분하여 기상에 나노입자가 생성되었다는 사실을 말해준다. 이것이 박막공정에서 기상에 나노입자가 생성되는 이유이다.

즉, 기상핵생성이 일어나지 않도록 과포화를 낮춘 경우는 원자나 분자에 의한 증착이 가능하지만, 그 박막의 성장속도가 보통 하전된 나노입자에 의한 박막성장의 경우보다 1000배 이상 느려진다. 하전된 나노입자는 높은

증착속도를 가질 뿐 아니라 비교적 양질의 박막을 만든다. 이러한 이유로 실제 산업체에서 박막을 성장하는 조건에서는 거의 예외 없이 하전된 나노입자가 기상에서 생성되게 되고 이들이 박막의 주된 flux가 된다.

다음으로 기상에서 생성된 나노입자의 하전 원리에 대해 살펴보겠다. 물질이 과포화된다고 해서 바로 나노입자가 생성되는 것은 아니다. 과포화 상태에서 핵생성이 일어나야만 그 핵으로부터 비로소 나노입자가 성장한다. 핵생성이 얼마나 잘 일어나느냐가 나노입자의 생성을 좌우한다. 핵생성 확률은 크게 두 가지 요인에 의해서 영향을 받는다. 첫째로 과포화 정도가 클수록 핵생성 확률이 상승한다. 예를 들어 과냉각된 물은 -5°C 보다 -10°C 에서 과냉각 정도가 크기 때문에 -10°C 에서 얼음 핵생성이 더 쉽게 일어나서 얼음으로 변한다. 같은 원리로 기상에서 물질의 과포화 정도가 클수록 핵생성은 쉬워진다. 두 번째로 과포화 정도가 약해도 기상에서 촉매와 같은 핵생성을 쉽게 일으키는 물질이 존재하면 핵생성 확률이 상승한다. 예를 들어 시골보다 대도시에서 자욱한 안개가 쉽게 발생한다. 그 이유는 대도시에는 대기 중에 매연에 의한 분진들이 많이 존재하기 때문이다. 이 분진들에서 핵생성이 쉽게 일어나서 시골보다 안개가 쉽게 생긴다.

분진처럼 기상에서 존재하는 이온 또한 핵생성을 쉽게 일으킨다. 이는 소립자의 궤적을 추적하는데 사용된 윌슨의 안개상자 실험을 통해 밝혀졌다.¹⁵⁾ 소립자를 가속시켜 과포화 상태의 기체 속을 통과시키면 원자와 충돌하여 원자를 이온화 시킨다. 그런데 이 이온에서 핵생성이 일어나서 눈으로 볼 수 있을 정도로 입자가 자라서 소립자가 움직인 궤적을 확인할 수 있다. 이 현상을 이온유도 핵생성이라고 한다. 이러한 이온유도 핵생성을 이용한 윌슨의 안개상자 실험 그리고 버블상자 실험을 통해 알파 입자나 양전자 등의 수 많은 소립자들을 검출하였으며 이러한 실험이 현대 물리를 발전시키는데 지대한 공헌을 한 것으로 평가되고 있다. 이온유도 핵생성을 이용한 이러한 실험과 관련하여 여러 명이 노벨상을 수상했는데 윌슨(Wilson)은 1927년에 윌슨 안개상자를 발명한 공로로, 앤더슨(Anderson)은 1936년에 윌슨 안개상자를 이용하여 양전자를 발견한 공로로, 블랙릿(Blackett)은

1948년에 윌슨 안개상자를 개량하고 이를 이용하여 우주선을 발견한 공로로, 글레이저(Glasner)는 1960년에 버블상자를 발명한 공로로 각각 노벨상을 수상했다.

이처럼 역사적으로 이온에서 쉽게 핵생성이 일어난다는 사실은 잘 확립되어 있다. 박막, 나노와이어, 나노튜브를 합성하는 플라즈마 또는 HW-CVD 박막공정에는 기상에서 다량의 이온이 존재하기 때문에 이온에 의한 핵생성이 일어날 수 있음에도 불구하고 이러한 가능성을 의심한 사람이 거의 없다. 그 이유는 기상핵생성에 의하여 생긴 나노입자가 가시광선의 크기보다 훨씬 작아서 눈에 보이지 않기 때문이다. 윌슨 안개상자 실험에서는 생성된 이온의 양은 적고 석출될 flux의 양이 많아서 이온에서 핵생성이 일어나고 나서 순식간에 가시광선의 파장보다 큰 크기로 입자가 성장을 하여 소립자의 궤적을 눈으로 확인할 수 있지만, 플라즈마나 HW-CVD 박막공정의 경우는 생성된 이온의 양이 너무나 많고 석출될 flux의 양이 상대적으로 적어서 이온유도 핵생성된 입자가 크게 성장하지 못하고 가시광선의 파장보다 훨씬 작은 나노미터 크기를 유지하여 눈으로는 관찰되지 않은 채 화학증착공정 중에 나노로이드 입자로 기상에서 부유하고 있기 때문이다.

플라즈마나 HW-CVD 박막공정에서는 이온이 먼저 생성되고 이들 이온에 의하여 유도된 핵생성에 의하여 하전된 나노입자가 생성되지만, thermal CVD나 MO(metal-organic)-CVD의 경우는 먼저 기상핵생성이 일어나고 이 중성 나노입자가 반응기 내의 표면에 접촉하여 하전을 띄게 된다. 이 현상은 책받침으로 머리카락을 문지르면 정전기가 발생하여 한쪽은 음으로 다른 쪽은 양으로 하전되는 것과 비슷하다. 이렇게 물질이 접촉하면 하전이 일어나는데 이는 접촉하는 두 물질의 표면 일함수 차이 때문이다. 일함수는 물질에서 전자를 밖으로 끌어내는데 필요한 최소한의 일이다. 일함수가 물질마다 다르기 때문에 두 물질이 접촉하면 일함수가 작은 물질에서 일함수가 큰 물질로 전자가 이동하여 한 물질은 양으로 하전되고 다른 물질은 음으로 하전된다.

여기에서 주목할 점은 기상핵생성된 나노입자는 다른 표면과 접촉할 때 원자나 분자보다 훨씬 더 전하를 띄기가 쉽다는 것이다. 원자나 분자로부터 하나의 전자를 떼

어내면 양이온이 되는데 이를 위해 필요한 에너지가 이온화에너지로 원소마다 다르지만 대략 10 eV 정도이다. 그리고 원자나 분자가 전자를 받아 음이온이 되려는 경향을 나타내는 전자친화력은 할로겐원소가 대략 2~3 eV 이고 나머지 원소는 1 eV 보다 대체로 작다. 그러나 이들 원소가 일단 기상핵생성이 되어 나노입자가 되면 기체상태보다는 고체상태에 더 가까운 성질을 갖게 된다. 즉, 나노입자의 이온화에너지와 전자친화력은 그 물질의 일함수 값에 가까운 값을 갖게 되는데 일함수는 물질에 따라 다르지만 대체로 5 eV 정도이다. 따라서 핵생성된 나노입자는 원자나 분자와 달리 하전되려는 경향이 매우 강함을 알 수 있다. 이러한 나노입자는 반응로의 표면에 접촉함으로써 소위 접촉 이온화 혹은 표면 이온화 기구에 의하여 비교적 쉽게 하전되는 것이다. 이러한 이유로 thermal CVD나 MOCVD 공정의 낮은 온도에서도 하전된 나노입자가 생성되는 것이다.

CVD 공정 조건에서는 압력이 높아서 입자간의 mean free path가 짧기 때문에 원자나 분자간의 충돌이 빈번하게 일어난다. 따라서 기상에서의 핵생성이 비교적 쉽게 일어날 수 있다. 반면에 PVD 공정은 CVD 공정에 비해 매우 저압이기 때문에 mean free path가 길어서 원자나 분자간의 충돌이 드물게 일어난다. 이 때문에 PVD 공정에서는 CVD 공정에 비해서 생성되는 나노입자의 수도 적고 크기도 매우 작으며 중성 입자의 비율이 높을 것이다. 그리고 공정 압력이 낮은 MBE(molecular beam epitaxy)나 thermal evaporation 공정의 경우는 반응기에서의 원자간의 충돌은 거의 없다고 볼 수 있고, 이러한 공정의 경우 반응기에서의 핵생성은 일어나기 힘들다. 그러나 MBE의 경우도 Knudsen cell에서 증발온도가 높은 경우 평형증기압이 올라가게 되면 Knudsen cell에서 clustering이나 기상핵생성이 일어날 수 있다. 또한 충분한 고진공이 아닌 thermal evaporation이나 sputtering의 경우에는 기상핵생성이 빈번하게 일어나는 것으로 보인다.

4. 하전된 나노입자에 의한 결정성장

박막공정에서 기상에 하전된 나노입자들이 존재한다

는 사실을 알아도 이 하전된 나노입자에 의해서 박막이 증착된다고 생각하기는 어렵다. 상식적으로 완벽한 결정 구조를 갖는 박막이 증착되기 위해서는 원자 단위로 차곡차곡 증착되는 경우에만 가능하다고 생각하기 때문이다. 이러한 이유로 Fe 기판 위에 쌓인 soot가 하전된 나노입자에 의해 생겼다는 것을 알아도 바로 옆의 Si 기판 위에서 성장한 다이아몬드 박막은 원자에 의해 증착되었다고 생각한다. 마치 기상에 존재하던 하전된 나노입자들이 Si 기판 위에서는 모두 사라져버린 것 같다.

나노입자는 현미경으로도 보기 힘들만큼 크기가 매우 작다. 이러한 입자의 거동을 일반적인 상식으로 상상할 경우에는 오류를 범할 가능성이 매우 높다. 나노입자의 거동을 신뢰성 있게 분석할 수 있는 방법 중 하나가 분자동역학 시뮬레이션이다. Fig. 4는 분자 동역학 법을 이용하여 300K 온도에서 다른 크기의 금 나노입자가 기판에 증착될 때의 거동을 모사한 결과이다.¹⁶⁾ 금 원자 321개로 이루어진 입자는 증착되는 순간 원자들이 모두 재배열되어 기판과 같은 결정구조로 바뀌었다. 1055개로 이루어진 입자는 일부 원자만 재배열되어 반 정도는 기판과 같은 구조로 바뀌고 중간에 twin을 형성하고 나머지 반은 기존의 구조를 유지했다. 1985개로 이루어진 입자는 재배열이 일어나지 않고 기판과 grain boundary를 이루면서 기존의 결정구조를 유지했다. 이 결과로부터 나노입자의 크기가 작을수록 증착될 때 원자의 재배열이 쉽게 일어나서 증착 표면과 같은 구조로 바뀐다는 것을 알 수 있다. 따라서 나노입자도 조건에 따라서는 원자처럼 표면과 같은 구조로 박막이 성장할 수 있다. Fig. 5는 1000K 온도에서 금 나노입자의 증착거동을 보여준다.¹⁶⁾ 300K 결과와는 달리 1000K에서는 금 원자가 321개, 1055개 그리고 1985개일 때 모두 원자 재배열이 일어나서 기판과 같은 결정구조로 바뀌었다. 증착 온도가 높으면 나노입자가 큰 경우에도 박막으로 성장할 수 있다.

분자 동역학 시뮬레이션 결과로 나노입자의 거동은 알 수 있어도 하전된 나노입자의 거동은 알 수 없다. 기상에서의 연구는 미미하지만 용액 속의 하전된 나노입자에 의한 결정성장은 Glasner와 Kenat에 의해 체계적으로 연구되었다.¹⁷⁾ Pb²⁺가 포함된 수용액에서 KBr과 KCl 결정

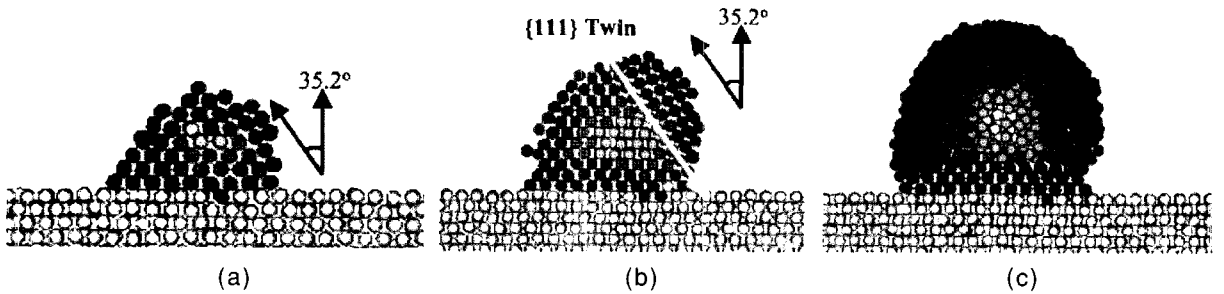


Fig. 4. 300K에서 금 나노입자의 크기에 따른 증착거동 (a) 금 원자 321개 (b) 금 원자1055개 (c) 금 원자 1985개.

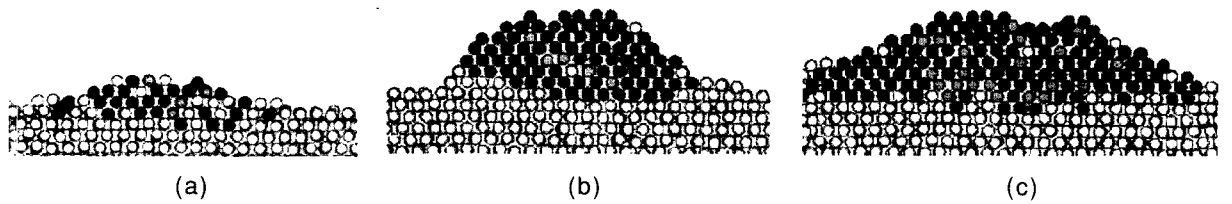


Fig. 5. 1000K에서 금 나노입자의 크기에 따른 증착거동 (a) 금 원자 321개 (b) 금 원자1055개 (c) 금 원자 1985개.

을 성장시키는 연구에서 수용액에 하전된 나노입자가 만들어지고 이 입자가 결정성장의 단위임이 확인되었다. 하전된 나노입자의 크기가 작을수록 결정성이 좋아져서 투명한 결정으로 성장되었고 입자의 크기가 커질수록 결정성이 나쁜 불투명한 결정으로 성장하였다. 나노입자의 크기에 따른 결정성장 영향은 분자 동역학 시뮬레이션 결과와 일치하고 있다. 주목할 점은 하전된 나노입자에 의해서 결정성장이 일어난다는 사실이다.

분자 동역학 시뮬레이션 연구와 Glasner의 연구에 의해서 하전된 나노입자에 의해서 결정성장이 일어날 수 있다는 것을 알았다. 이제 하전된 나노입자가 어떤 경우에는 다이아몬드와 같은 박막으로 성장하고 어떤 경우에는 soot로 쌓이게 되는지에 대해 살펴보겠다. 이 차이를 알면 하전된 입자에 의한 결정성장 원리를 이해할 수 있다. 다이아몬드와 soot라는 차이를 만든 원인은 기판이다. Si 기판과 Fe 기판을 나란히 놓았을 때 Si 기판에는 다이아몬드가 Fe 기판에는 soot가 생성되었다. 두 기판의 차이는 무엇인가? Si 기판은 절연체고 Fe 기판은 전도체다. 하전된 나노입자의 관점에서 중요한 차이이다. 그러나 두 기판에서 증착거동이 달라진 실제 이유는 두 기판의 Charge Transfer Rate(CTR)가 다르기 때문이다.^{2, 18)}

CTR이란 어떤 물질에 하전된 입자가 가까이 다가왔을 때 그 물질이 입자의 전하를 뺏는 속도를 말한다. Fe는 CTR이 빠른 재료고 Si는 CTR이 느린 재료다. 다시 말해 Fe에 하전된 입자가 다가가면 전하를 빠르게 빼앗겨 순식간에 중성이 되지만 Si는 전하를 뺏는 속도가 느려서 입자가 오래 하전된 상태로 존재한다. 그 결과 Fe 기판에 하전된 입자가 증착될 때는 입자가 빠르게 중성이 되어 전기력이 작용하지 않아서 무작위적으로 달라붙게 되어 soot가 된다. 반면 Si 기판은 CTR이 느려서 입자가 증착될 때 하전된 상태가 유지되어 하전된 Si 기판 및 주위의 하전된 입자들과의 전기적 반발력으로 인해 쉽게 증착되지 못하고 차례차례 순차적으로 쌓이는 자기조립이 일어나서 결점이 없는 완벽한 결정으로 증착된다. 여기서 자기조립은 하전된 나노입자가 macro-kink와 같은 위치를 찾아갈 뿐 아니라 그곳에서 주변의 표면과 같은 방위를 맞추기 위하여 회전을 하는 것으로 보인다. 즉, 접촉하는 표면과 같은 방위로 회전을 하여 epitaxy로 증착되는 것이다. 이러한 현상은 orientational attachment로 알려져 있다.

Fig. 6은 콜로이드 용액상에서 일어나는 콜롱 반발력이 우세한 입자와 반데르발스 인력이 우세한 입자의 증

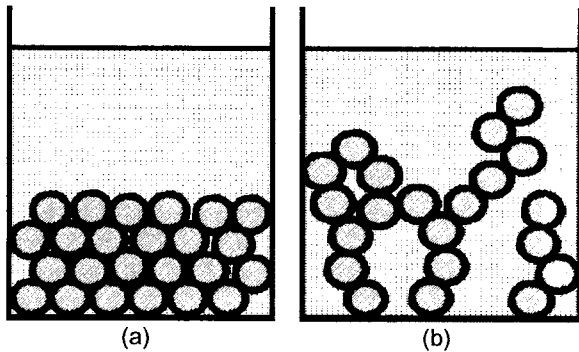


Fig. 6. (a) 하전된 입자의 자기조립에 의한 밀집 증착 (b) 중성 입자의 무작위 증착.

착거동을 도식적으로 보여주고 있다.¹⁹⁾ 용액 속에서 전기적 척력에 의한 반발력이 우세한 입자는 무작위적으로 쌓이지 못하고 자기조립이 일어나 그림에서 보는 바와 같이 가장 밀집된 구조로 쌓인다. 반면에 반데르발스 인력이 우세한 입자들의 경우에는 무작위적으로 쌓이게 된다. 같은 방식으로 기상의 하전된 나노입자도 자기조립에 의해서 결정구조를 갖는 박막으로 성장하게 된다. 하전된 나노입자의 관점에서 다이아몬드의 증착은 기판의 CTR이 좌우한다. 전극으로 사용되는 물질의 CTR은 Pd, Pt, Rh, Ir, Ni, Fe, Au, W, Ag, Nb, Mo, Cu Ta, Al 그리고 Ti 순서로 느려진다. 이 모든 기판에서 다이아몬드를 증착해보면 CTR이 빠른 Pd, Pt, Rh, Ir, Ni, Fe 기판에서는 soot가 생성되고 나머지 Au부터 Ti 기판에서는 다이아몬드가 증착되었다.²⁰⁾ 이 사실로부터 증착되는 순간 하전된 나노입자의 하전이 쉽게 사라지지 않고 유지되어서 자기조립이 일어나는 경우에 박막이 증착된다는 것을 알 수 있다.

5. 하전된 나노입자에 의한 박막증착 현상

박막증착거동은 하전된 나노입자의 크기 및 하전 여부에 따라 매우 복잡한 양상을 띤다. 나노입자가 작을 경우에 박막이 epitaxy로 성장하지만 온도가 높은 경우에는 입자가 큰 경우에도 epitaxy로 성장한다. 또한 나노입자가 하전되었기 때문에 입자의 움직임이 중력과 유속뿐만 아니라 전기력의 영향을 받게 되어 증착거동이 한층 다

양해진다. 기판 종류에 따라 하전된 입자의 증착에 의해 기판의 하전이 유지되기도 해소되기도 한다. 이는 하전된 입자와 기판간의 전기력에 의한 상호작용에 차이를 주어 같은 조건에서도 기판에 따라 증착 현상이 달라지게 된다. 이번 장에서는 원자나 분자에 의한 증착으로는 설명할 수 없는 하전된 나노입자의 증착에 의해서만 발생하는 현상에 대해 간략하게 소개하겠다.

5.1 Cauliflower 구조

Fig. 7은 메탄의 농도가 큰 경우에 증착된 다이아몬드 cauliflower 구조를 보여 주고 있다.²⁰⁾ Cauliflower 구조는 박막공정에서 자주 관찰되는 구조로 사진에서 볼 수 있듯이 나노 크기의 수많은 다이아몬드 결정들로 이루어져 있다. 원자 증착에 의해서 cauliflower 구조가 만들어지기 위해서는 박막이 성장하는 표면에서 계속해서 새로운 핵생성이 일어나야 한다. 하지만 표면에서 원자에 의해 성장이 일어나고 있는 도중에는 새로운 핵생성이 일어나지 않는다. 따라서 원자에 의한 증착개념으로 cauliflower 구조를 설명할 수 없다. 반면에 기상의 하전된 나노입자가 증착되면 cauliflower 구조가 만들어 질 수 있다. Cauliflower 구조는 메탄의 농도가 클 때 생긴다. 메탄의 농도가 크면 앞에서 보았듯이 탄소의 석출량이 많아져서 하전된 나노입자의 크기가 커진다. 하전된 나노입자가 크면 epitaxy로 증착되지 못하고 grain boundary를 형성하면서 증착된다. 이렇게 나노입자가 grain boundary를 만들면서 증착되면 마치 성장 표면에서 핵생성이 일어난 것처럼 보이는 다결정의 미세한 나노입자들로 이루어진 구조가 된다. 이것이 cauliflower 구조가 생성되

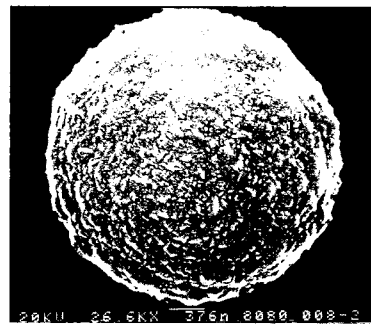


Fig. 7. 다이아몬드 cauliflower 구조

는 원리이다. 실리콘의 경우에도 석출되는 실리콘의 양이 많아서 하전된 나노입자의 크기가 큰 조건에서는 cauliflower 구조가 생성된다.²¹⁾

Cauliflower 구조

는 하전된 나노입자에 의해서 증착되는 특징적인 구조이기 때문에 어떤 시스템이 하전된 나노입자에 의해서 증착되는지 여부를 판단하는 간접적인 척도가 될 수 있다.

5.2 나노구조체 성장 원리

재료분야에서 가장 활발하게 연구되고 있는 분야 중 하나가 나노구조체 합성분야이다. 나노와이어, 나노튜브, 나노벨트, 나노코일 그리고 나노빔 등 다양하고 복잡한 형태의 나노구조체 합성기술이 보고되고 있다. 하지만 이러한 나노구조체의 성장 원리에 대한 연구는 아직 미흡한 상태이다. 박막증착이 하전된 나노입자에 의해서 일어나기 때문에 박막공정에서 합성되는 나노구조체 생성 원리 또한 하전된 나노입자의 관점에서 접근할 수 있다. 예를 들어 나노와이어는 하전된 나노입자의 1차원 선택증착으로 해석될 수 있다. 일반적으로 나노와이어는 기판에 금속 촉매를 나노입자 크기로 분산시켜서 성장시킨다. 금속 촉매에서 나노와이어가 시작되는데 금속 촉매가 나노와이어의 끝에 머물면서 자란다. 하전된 나노입자는 대체적으로 절연체 보다 전도체에 증착이 잘되는 경향이 있다. 따라서 기판에 금속 촉매가 존재하는 경우 우선적으로 금속 촉매에서 증착이 일어난다. 금속 촉매가 계속해서 나노와이어의 끝에 머물기 때문에 하전된 나노입자가 계속해서 끝에 증착이 되어서 1차원으로 자라게 된다. 또한 나노와이어의 옆면과 끝에 작용하는 전기력이 다르다. Fig. 8은 하전된 나노입자가 나노와이어에 접근할 때 발생할 수 있는 전하 분포를 도식적으로 보여준다.²⁰⁾ 하전된 나노입자가 나노와이어의 옆면으로 접근하는 경우에는 척력이 강하게 작용하여 밀어내고 끝으

로 접근하는 경우에는 인력이 작용하여 증착된다. 따라서 옆으로는 자라지 못하고 끝에서만 자라서 나노와이어가 된다. 나노구조체중 가장 간단한 형태인 나노와이어의 성장 원리를 하전된 나노입자의 관점에서 살펴보았다. 실제로 하전된 나노입자와 기판 간의 3차원 공간에서의 전기장 효과는 매우 복잡하고 물질의 전기전도도에 의한 효과까지 중첩되어 발생하기 때문에 수식 및 사고만으로 다양한 형태의 나노구조 생성 원리를 예측하기는 매우 어렵다. 하전된 나노입자의 거동에 관한 체계적인 컴퓨터 시뮬레이션을 통해서만 복잡한 모양의 나노구조체 생성 원리를 접근할 수 있을 것으로 생각된다.

6. 결 론

지금까지 새로운 박막증착 이론으로서 하전된 나노입자에 의한 결정성장 이론에 대해 살펴보았다. 실제 박막공정에서 기상에 하전된 나노입자들이 관찰되며 이들은 주로 이온유도 핵생성과 입자들의 접촉에 의해서 하전된다. 하전된 나노입자는 증착될 때 자기조립에 의해서 박막으로 성장한다. 그러나 CTR이 높은 기판에서는 하전된 나노입자가 빠르게 증성이 되고 무작위적으로 달라붙어서 soot로 자란다. 하전된 나노입자에 의한 결정성장 이론은 기존의 원자에 의한 결정성장 이론으로 설명할 수 없는 현상들을 잘 설명하고 있다. 박막공정의 기술 수준이 높아질수록 새로운 기술을 개발하기 위해서는 원리에 입각한 체계적인 연구가 절실하게 요구되고 있다. 이러한 관점에서 새로운 하전된 나노입자에 의한 결정성장 이론을 통해 박막공정을 보다 체계적으로 접근할 수 있을 것으로 기대한다.

참고문헌

1. P. Bennema, and G. H. Gilmer, "Crystal Growth: an Introduction", 263 (1973)
2. N. M. Hwang, J. H. Hahn, and D. Y. Yoon, *J. Cryst. Growth*, **162** 55 (1996)
3. N. M. Hwang, *J. Cryst. Growth*, 198-9, 945 (1999)
4. I. Sunagawa, *J. Cryst. Growth*, **99** 1156 (1990)
5. N. D. Samotoin, *Dokl. Earth Sci.*, **381** 925 (2001)
6. Y. Takamura, K. Hayasaki, K. Terashima, and T.

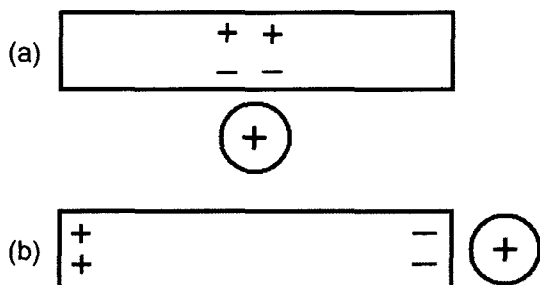


Fig. 8. 하전된 나노입자의 나노와이어 접근 위치에 따른 전하 분포 (a) 옆면 (b) 끝.

- Yoshida, *J. Appl. Phys.*, **84** 5084 (1998)
7. R. Wegert, W. Wiese, and K. H. Homann, *Combust. Flame*, **95** 61 (1993)
 8. P. Gerhardt and K. H. Homann, *J. Phys. Chem.*, **94** 5381 (1990)
 9. I. D. Jeon, C. J. Park, D. Y. Kim, and N. M. Hwang, *J. Cryst. Growth*, **223** 6 (2001)
 10. J. Y. Kim, D. Y. Kim, and N. M. Hwang, *Pure & Appl. Chem.*, **78** 1715 (2006)
 11. H. S. Ahn, H. M. Park, D. Y. Kim, and N. M. Hwang, *J. Cryst. Growth*, **234** 399 (2002)
 12. I. D. Jeon, L. Gueroudji, D. Y. Kim, and N. M. Hwang, *J. Korean Ceram. Soc.*, **38** 218 (2001)
 13. M. Adachi, K. Okuyama, T. Fujimoto, J. Sato, and M. Muroyama, *Jpn J. Appl. Phys.*, **35** 4438 (1996)
 14. M. Adachi, K. Okuyama, and N. Tohge, *J. Mater. Sci.*, **30** 932 (1995)
 15. J. G. Wilson, 'The Principles of Cloud -chamber Technique', 1 (1951)
 16. S. C. Lee, B. D. Yu, D. Y. Kim, and N. M. Hwang, *J. Cryst. Growth*, **242** 463 (2002)
 17. A. Glasner and J. Kenat, *J. Cryst. Growth*, **2** 119 (1968)
 18. J. O. M. bockris and A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry", (1970)
 19. D. J. Shaw, "Introduction to Colloid and Surface Chemistry", (1970)
 20. N. M. Hwang and D. Y. Kim, *Int. Mater. Rev.*, **49** 171 (2004)
 21. N. M. Hwang, I. D. Jeon and D. Y. Kim, *J. Ceram. Process. Res.*, **1** 33 (2000)

●● 이동권



- 2005년 서울대학교 재료공학부 학사
- 현재, 서울대학교 재료공학부 박사과정

●● 황능문



- 1981년 서울대학교 금속공학과 학사
- 1983년 KAIST 재료공학과 석사
- 1986년 KAIST 재료공학과 박사
- 1986년 한국표준과학연구원 선임연구원, 책임연구원
- 1989년 미국 NIST 객원연구원
- 1996년 일본 NRIM 객원연구원
- 1997년 서울대학교 재료공학부 재료미세조직 창의연구단 서브그룹리더, 초빙교수
- 2003년 서울대학교 재료공학부 부교수